



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado

Facultad de Ciencias Físicas

Unidad de Posgrado

**Análisis de las propiedades ópticas del TiO₂ anatase
dopado con N y F, por medio de cálculos DFT**

TESIS

Para optar el Grado Académico de Magíster en Física con
mención en Física del Estado Sólido

AUTOR

Miguel Alberto MENDOZA FLORES

ASESOR

Justo Alcides ROJAS TAPIA

Lima, Perú

2019



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Mendoza, M. (2019). *Análisis de las propiedades ópticas del TiO₂ anatase dopado con N y F, por medio de cálculos DFT*. Tesis para optar grado de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido. Unidad de Posgrado, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

HOJA DE METADATOS

CÓDIGO ORCID DEL AUTOR: <https://orcid.org/0000-0001-6563-5988>

CÓDIGO ORCID DEL ASESOR: <https://orcid.org/0000-0002-9695-5746>

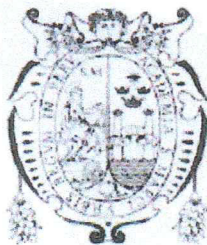
DNI DEL AUTOR: **45524633**

GRUPO DE INVESTIGACIÓN: **FÍSICA DEL ESTADO SOLIDO**

INSTITUCIÓN QUE FINANCIA PARCIAL O TOTALMENTE LA INVESTIGACIÓN: **UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS.**

UBICACIÓN GEOGRÁFICA DONDE SE DESARROLLÓ LA INVESTIGACIÓN: **UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS. Av. German Amezaga 375, Ciudad Universitaria, Lima, Perú. Latitud: -12,0590208°, Longitud : -77,0822407°**

AÑO O RANGO DE AÑOS QUE LA INVESTIGACIÓN ABARCÓ: **2015-2019**



ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGÍSTER EN FÍSICA CON MENCIÓN EN FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO

A los veintiocho días del mes de junio de 2019, siendo las seis de la tarde, se reunió el Jurado Examinador, en el auditorio 304 de la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, presidido por el señor Dr. Carlos Landauro Sáenz como presidente, y con la asistencia de los siguientes miembros del Jurado Examinador:

Dr. Carlos Landauro Sáenz	(Presidente)
Dr. Richard Toribio Saavedra	(Miembro integrante)
Dr. Whualkuer Lozano Bartra	(Miembro integrante)
Dr. Pablo Gonzales Ormeño	(Miembro integrante)
Dr. Justo Alcides Rojas Tapia	(Asesor)

Para la sustentación oral y pública del trabajo de Tesis para optar el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido, del Bachiller **Miguel Alberto Mendoza Flores** con matrícula N° 15137020.

Después de darse lectura al expediente de Grado en el que consta haberse cumplido con todas las disposiciones reglamentarias, los señores Miembros del Jurado Examinador, atendieron a la exposición de la Tesis titulada:

"Análisis de las propiedades Ópticas del TiO₂ Anatase Dopado con N y F, por medio de Cálculos DFT"

Y formuladas las preguntas, éstas fueron absueltas por el graduando.

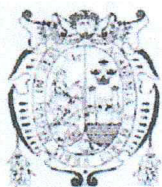
Acto seguido, en privado, el Jurado Examinador procedió a la calificación. El Presidente determinó el promedio de la calificación, obteniendo como resultado de:

Muy bueno (18) dieciocho

A continuación el Presidente del Jurado Examinador recomienda que la Facultad de Ciencias Físicas proponga que se le otorgue el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido al bachiller **Miguel Alberto Mendoza Flores**.

Siendo las 19:30 horas, se levantó la sesión; recibiendo el graduando las felicitaciones de los señores Miembros del Jurado Examinador y público asistente.

Los Miembros del Jurado Examinador suscriben el Acta de sustentación de tesis en Lima, a los veintiocho días del mes de junio de 2019.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, Decana de América)
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Vicedecanato de Investigación y Posgrado

UNIDAD DE POSGRADO
"Año de la lucha contra la Corrupción y la Impunidad"

Lima, 28 de junio de 2019

... Acta de sustentación de Tesis del Bach. Miguel Alberto Mendoza Flores....

Dr. Carlos Landauro Sáenz
Presidente

Dr. Richard Toribio Saavedra
Miembro integrante

Dr. Whualkuer Lozano Bartra
Miembro integrante

Dr. Pablo Gonzales Ormeño
Miembro Integrante

Dr. Justo Alcides Rojas Tapia
Asesor

A K.G.Z, una luz en la oscuridad.

Agradecimientos

Al Dr. Pablo Gonzales Ormeño, por haberme guiado en este camino, por su vocación de maestro e investigador, que me ha persuadido; de siempre esforzarme para ser un mejor profesional. Al Dr. Richard Toribio Saavedra, por sus valiosos consejos. A mis padres; por su ejemplo de perseverancia que me ha servido siempre. A mi asesor; por su ayuda en el desarrollo de este trabajo.

ÍNDICE

RELACIÓN DE FIGURAS Y TABLAS	3
RESUMEN	5
ABSTRACT	6
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	7
1.1. Materiales fotovoltaicos	7
1.1.1 Factores que afectan la conversión de energía	8
1.2. El dióxido de Titanio TiO_2	9
1.2.1 La fase <i>anatase</i>	11
1.3. Modificación del <i>band gap</i> mediante dopaje	12
1.4. Formulación del problema	14
1.5. Objetivos	14
1.5.1 Objetivo general	14
1.5.2 Objetivos específicos	14
1.6. Justificación e importancia	14
CAPÍTULO II: METODOLOGÍA	16
2.1. Teoría del Funcional de la densidad	16
2.2. Expansiones de gradiente	18
2.3. Base para las ecuaciones de Kohn-Sham	19
2.4. Estructura de bandas	21
2.4.1 El problema del <i>band gap</i>	23

2.5. Optimización y parámetros de red	24
2.6. Teoría del Funcional de la Densidad Relativista (RDFT)	26
2.6.1 RDFT a partir de la electrodinámica cuántica	26
2.6.2 Las ecuaciones de Dirac-Kohn-Sham estacionarias y depen- dientes de tiempo	28
2.7. Propiedades ópticas lineales	30
2.7.1 Respuesta óptica	33
2.7.2 Simetría	36
2.7.3 Relaciones Kramers-Kronig y constantes ópticas	37
2.7.4 Reglas de suma	38
2.8. El código WIEN2k	39
2.8.1 Detalles de los cálculos	39
CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
3.1. Resultados	43
3.1.1 Convergencia $R.K_{\max}$	43
3.1.2 <i>k-mesh</i>	44
3.1.3 Optimización de estructura	45
3.1.4 <i>Band gaps</i>	50
3.1.5 Propiedades electrónicas y ópticas	51
3.2. Discusión de resultados	59
CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES	65
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
Apéndice CAPÍTULO A: Diagramas esquemáticos	74
Apéndice CAPÍTULO B: Respuesta óptica en el marco del método LAPW	76

RELACIÓN DE FIGURAS Y TABLAS

Lista de figuras

Figura 3.1: Convergencia de R.Kmax usando la energía, para TiO_2 puro .	44
Figura 3.2: Convergencia para el k-mesh usando la energía, para TiO_2 puro	45
Figura 3.3: Estructura de TiO_2 puro	47
Figura 3.4: Estructura de TiO_2 dopado al 2.08 % con N/F	47
Figura 3.5: Estructura de TiO_2 dopado al 6.25 % con N/F	48
Figura 3.6: Estructura de TiO_2 dopado al 10.4 % con N/F	48
Figura 3.7: Estructura de TiO_2 codopado al 6.25 % con N y F	49
Figura 3.8: Densidad de estados calculados mediante DFT del TiO_2 do- pado con diferentes concentraciones de N	51
Figura 3.9: Densidad de estados calculados mediante DFT del TiO_2 do- pado con diferentes concentraciones de F	52
Figura 3.10: Densidad de estados calculada para TiO_2 dopado con N y F .	53
Figura 3.11: Densidad de estados parcial calculada mediante DFT del TiO_2 dopado con diferentes concentraciones de N	54
Figura 3.12: Densidad de estados parcial calculada mediante DFT del TiO_2 dopado con diferentes concentraciones de N	55
Figura 3.13: Coeficiente de absorción para TiO_2 diferentes concentraciones de N	56
Figura 3.14: Coeficiente de absorción para TiO_2 diferentes concentraciones de F	56
Figura 3.15: Coeficiente de absorción para TiO_2 dopado con N, dopado con F, y codopado con NF separados en 7.2051, 10.2156 y 4.7292 bohr	57

Figura 3.16: Densidad de estados parcial para el sistema codopado NF con una separación $d_0=7.2051$ bohr entre N y F y una concentración 6.25 %	57
Figura 3.17: Densidad de estados parcial para el sistema codopado NF con una separación $d_1=10.2156$ bohr entre N y F y una concentración 10.4 %	58
Figura 3.18: Densidad de estados parcial para el sistema codopado NF con una separación $d_2=4.7292$ bohr entre N y F y una concentración 6.25 %	58
Figura A.1: Diagrama esquemático de la investigación	74
Figura A.2: Diagrama esquemático del ciclo autoconsistente en WIEN2k	75

Lista de tablas

Tabla 3.1: Parámetros de red optimizados. Estos son compatibles con los reportados en la literatura [52, 63, 64], lo cual implica que nuestros resultados son confiables.	49
Tabla 3.2: <i>Band gap</i> para los diferentes sistema de TiO_2 dopado en diferentes concentraciones, la reducción de este parámetro resulta beneficiosa para generar un corrimiento al rojo en el espectro de absorción.	50

Resumen

El TiO_2 es usado para foto generación de hidrógeno a partir del agua, degradación de contaminantes bajo irradiación de luz visible y para celdas solares. Sin embargo, una limitación es que TiO_2 *anatase* tiene un *band gap* amplio de aproximadamente 3.2 eV y puede absorber solo en la región ultravioleta (UV) ($\lambda < 380\text{nm}$). Esto reduce gravemente la utilidad de la energía solar al 5 %. Por medio de la simulación computacional en el marco de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) implementada en el código WIEN2k, usando la aproximación GGA-PBE, se ha observado que la fase *anatase* de TiO_2 dopada con F, N o el codopado F-N exhibe una disminución en el *band gap* hasta en un 17 % para el dopado con N a una concentración de 10.4 %, y que esta reducción del *gap* está asociada a la mejor absorción en la zona visible del espectro de los sistemas estudiados. Los resultados indican que TiO_2 *anatase* dopado en distintas concentraciones puede aumentar la eficiencia de celdas fotovoltaicas y que este aumento en la eficiencia es proporcional a la concentración del elemento dopante para los sistemas monodopados. El codopado, que continuamente es reportado como mejor, en cuanto a la reducción del gap y la absorción de radiación, en comparación con el monodopado, no ha mostrado serlo en el sistema de codopado por sustitución con N y F, en la región comprendida entre 1.70-2.79 eV. El efecto sinérgico del codopado solo es verificado en la región azul-violeta del espectro visible. La absorción de los sistemas en la parte visible del espectro, predomina en regiones por debajo del *gap*, esto se ha asociado al acoplamiento vibronico y a transiciones entre niveles de excitones.

PALABRAS CLAVE: Densidad de estados, propiedades ópticas, Teoría del Funcional de la Densidad, FP-LAPW, coeficiente de absorción.

Abstract

TiO₂ is used for fotogeneration of hydrogen from water, degradation of contaminants under irradiation of visible light and for solar cells. However, one limitation is that; TiO₂ anatase has a large band gap of approximately 3.2 eV and can absorb in ultraviolet (UV) región only ($\lambda < 380nm$). This reduces dramatically the usefulness of the solar energy by 5 %. By means of computer simulation in the framework of the Functional Theory of Density (DFT) implemented in the WIEN2k code, using the GGA-PBE approach, it has been observed that the phase anatase of TiO₂ doped with F, N or the FN codoping exhibits a decrease in the band gap up to 17 % for doping with N at a concentration of 10.4 %, and that this reduction of the gap is associated with the best absorption in the visible area of the spectrum of the systems studied. The results indicate that TiO₂ anatase doped in different concentrations can increase the efficiency of photovoltaic cells and that this increase in efficiency is proportional to the concentration of the doping element for monodoped systems. The codoped system, which is continuously reported as better, in terms of reduction of the gap and the absorption of radiation, compared with the monodoped systems, has not shown to be in the codoped system by substitution with N and F in the region between 1.70-2.79 eV. The synergetic effect of codoping is only verified in the blue-violet region of the visible spectrum. The absorption of the systems in the visible part of the spectrum predominates in regions below the gap, this has been associated with vibronic coupling and transitions between levels of excitons.

KEYWORDS: Densidad de estados, optical properties, Density Functional Theory, FP-LAPW, absorption coefficient.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Materiales fotovoltaicos

La luz está formada de fotones, su energía depende de la frecuencia, o el color. La energía de los fotones visibles es capaz de excitar a los electrones, ligados a los sólidos, hasta un nivel energético superior donde tienen más libertad para moverse. El efecto fotoeléctrico es un ejemplo de esto.

Cuando la luz es absorbida por la materia, se otorgan fotones para excitar a los electrones a niveles cuántico más altos, pero los electrones excitados prontamente regresan al estado fundamental. Sin embargo en un dispositivo fotovoltaico, hay una asimetría elaborada que recolecta a los electrones antes de que se relajen, y los transporta a un circuito externo. La energía adicional de los electrones excitados produce un voltaje. Este voltaje traslada a los electrones al circuito externo por medio de un contacto eléctrico.

La celda solar es un dispositivo fotovoltaico de dos terminales que se comporta como un diodo en ausencia de luz y genera un fotovoltaje cuando se carga con luz solar. Por lo general es una porción delgada de material semiconductor de 100 cm^2 . La superficie es diseñada para reflejar lo menos posible por lo cual luce azul o negra. Un patrón de contactos metálicos se ponen en la superficie para conducir electricidad.

Las diferencias de la celda fotovoltaica con la batería DC son las siguientes: La f.e.m. de la batería es por la diferencia de potencial electro-química permanente entre dos fases en la celda, mientras que la celda solar deriva su voltaje de la alteración temporal en el potencial electro-químico provocado por la radiación solar. La energía entregada por una batería DC a una resistencia es prácticamente constante, mientras

la potencia liberada por la celda está asociada a la luz incidente. La batería queda íntegramente descargada cuando llega el final de su vida. Por otro lado, la celda solar puede trabajar permanentemente, ya que perennemente se recarga con la luz. [1]

1.1.1. Factores que afectan la conversión de energía

La eficiencia de la celda solar real es muy inferior a la eficiencia teórica máxima de 0.86. Los motivos principales son las pérdidas por termalización y la no absorción de fotones de baja energía. Para aumentar la eficiencia, se deben reducir estas pérdidas [2].

La eficiencia máxima entre dos reservorios, que bien podrían ser el sol y la Tierra, viene dada por: $1 - \frac{T_F}{T_C}$, donde T_F es la temperatura mínima y T_C es la temperatura máxima del sistema. Si se considera 6000 K para el sol y 300 K para la tierra, obtenemos 95 %. Esta eficiencia puede obtenerse si se apila un número infinito de celdas con *band gaps* que van desde infinito a cero, lo cual claramente es imposible. Pero supongamos que sí existe dicha construcción. Ya que la radiación de cuerpo negro del sol a 6000 K proviene de todas direcciones y considerando también la radiación que emiten las celdas de nuestra columna infinita, la eficiencia máxima se reduce a 68.7 % [3].

La celda fotovoltaica comúnmente tiene una sola unión p-n y por ende tiene una eficiencia mucho menor, llamada "la eficiencia definitiva" por Shockley y Queisser. Los fotones con energías menores que el *gap* del material absorbente producen una salida útil. Incluso, para fotones con energía mayor que el *gap*, solo una fracción de la energía sobrante con respecto al *gap* puede ser útil. El exceso sobre el *gap* es energía cinética. Pero, de esta energía cinética una fracción se va convertir en calor debido a la interacción con la red (fonones). Así, pues, las celdas de una sola unión p-n tienen una eficiencia teórica máxima de 33.16 % [4].

Existe otro factor para la eficiencia de la celda solar, se llama: "la eficiencia cuántica". La eficiencia cuántica es un parámetro asociado a la intensidad de corriente que la celda genera cuando se irradia con fotones de una frecuencia en específico. Ésta intensidad depende de la absorción de la luz y de las cargas colectadas. No basta con generar pares electrón-hueco, estas cargas deben mantenerse separadas para contribuir a la corriente eléctrica, de otro modo se recombinan y producen radiación. La recombinación es siempre un efecto no deseado. Las celdas solares disponibles hoy no producen mucha electricidad con luz ultravioleta o infrarroja, ya que estas frecuencias son filtradas o absorbidas por la celda, aumentando la temperatura. Esta energía simplemente es perdida o aun peor; daña la celda [5].

1.2. El dióxido de Titanio TiO_2

El dióxido de Titanio presenta las siguientes características:

- El dióxido de titanio (rutilo) es la fase más estable para diversas temperaturas.
- El dióxido de titanio se puede hallar en tres fases cristalinas: rutilo, *anatase* y *brookite*.
- Presenta un alto índice de refracción, un alto brillo, y notable blancura.
- TiO_2 se usa frecuentemente en la industria. En específico; para pigmentos, tintas, cosméticos, medicinas, y pastas dentales.
- Tiene una gran absorción de luz UV (Esto lo hace idóneo para ser bloqueador solar).
- Recientemente, TiO_2 se usa para el aprovechamiento de la energía solar, por medio de dispositivos como las celdas solares [6].

- El dióxido de Titanio (TiO_2) es uno de los óxidos metálicos que más está siendo investigado para su aplicación en celdas fotovoltaicas [7, 8].
- TiO_2 *anatase* tiene un *band gap* ancho (de aproximadamente 3.2 eV), que solo responde a la fracción UV de la radiación solar, lo cual solo es una pequeña parte de la intensidad en el espectro de radiación electromagnética que llega desde el sol, la mayor parte es ocupada por la luz visible, y ésta por tanto no puede usarse.
- Una forma de aumentar la respuesta de TiO_2 es el dopado por sustitución, tanto con metales como no metales.
- Debido a que el desarrollo de materiales fotovoltaicos de bajo costo es crítico para resolver el problema del agotamiento de energías no renovables, TiO_2 es un excelente candidato por su bajo costo y abundancia. En específico, ha sido objeto de estudio para aplicaciones en la producción de hidrógeno a partir de energía solar [9].

Xuechao et al. [10] investigaron la densidad de estados y las propiedades ópticas de TiO_2 *anatase* dopado con Fe y B por medio de cálculos DFT. Hallaron que el monodopaje introducía estados *mid gap* que inhibían el mejoramiento de la actividad fotovoltaica. Sin embargo en el codopado, el acoplamiento de los estados *2p* y *3d* hacia que los estados *gap* se acoplen con los estados del borde de la banda de valencia, provocando que el *band gap* se reduzca, incrementando la actividad fotovoltaica.

J. Song et al. [11] estudiaron el efecto del dopado con Tantalio (Ta) y Niobio (Nb) en una capa compacta de TiO_2 . Sus resultados mostraron que el dopado mejora la conductividad electrónica de TiO_2 sin disminuir su propiedad de transmitancia de luz.

Entre los no metales, N se ha investigado bastante para mejorar la absorción en el espectro visible. Jun-Yong et al. [12] examinaron la influencia del dopado con Cu/N

en TiO_2 con diversas concentraciones de Cu. Obtuvieron un corrimiento al rojo significativo logrando absorción en el espectro visible, se mejoró la transferencia de carga, y se redujo la recombinación de carga. Ansari et al. [13] analizaron la absorción en el espectro visible de TiO_2 dopado con N, concluyeron que el dopado no solo reduce el *band gap* si no que también reduce el proceso de recombinación de electrones.

En este trabajo se realizan cálculos de primeros principios para observar cambios en el *gap* de TiO_2 *anatase* dopados con N y F. El principal objetivo es encontrar un material dopante que reduzca efectivamente el *band gap* entre 1 y 1.5 eV y que a la vez genere un corrimiento al rojo.

1.2.1. La fase *anatase*

La fase *anatase* de TiO_2 tiene estructura tetragonal (espacio grupal I41/amd) con los parámetros $a=3.7842 \text{ \AA}$, $b=3.7842 \text{ \AA}$, $c=9.5146 \text{ \AA}$. [14]. La celda unitaria de la red contiene cuatro átomos de Ti y ocho átomos de O.

Para fases puras la fase *anatase* exhibe mayor actividad fotovoltaica comparada con TiO_2 rutilo [15]. A pesar del continuo estudio de TiO_2 no hay una justificación definida, para las diferencias en las actividades fotovoltaicas de las tres fases. Las posibles explicaciones se pueden clasificar como sigue:

a. El *band gap* más grande de *Anatase* en comparación con TiO_2 rutilo. Si bien esto reduce la luz que puede ser absorbida, se reporta que sube el máximo de la banda de valencia a estados energéticos más altos relativos a potenciales redox de moléculas adsorbidas. Lo cual incrementa el "poder" de oxidación de los electrones y promueve la transferencia de electrones desde TiO_2 a moléculas adsorbidas [16].

b. *Anatase* tiene un *band gap* indirecto que es menor que su *band gap* directo. En cambio para la fase rutilo, el *band gap* fundamental es directo o en todo caso, su *band*

gap indirecto es muy similar a su *band gap* directo. Es sabido que los semiconductores con *band gap* indirecto brindan un mayor tiempo de vida para sus portadores de carga, en comparación con los materiales directos. Debido a esto *anatase* tendría portadores capaces de participar en reacciones de la superficie. La evidencia de estos tiempos mayores en la fase *anatase* son las medidas de la fotoconductividad transitoria de muestras cristalinas [17].

c. El transporte de carga puede diferir para las tres fases. La movilidad es un aspecto adicional a considerar. Los excitones que logran difundirse eficientemente pueden alcanzar la superficie, independientemente de su tiempo de vida grande. Se ha reportado que la difusión de los excitones a lo largo de direcciones cristalográficas específicas es relevante en el comportamiento de oxidación/reducción [18]. La medida de la movilidad viene dada por masa efectiva del polarón. En investigaciones recientes se ha indicado que la fase rutilo presenta masas efectivas mayores. En específico, para el rutilo esta masa es aproximadamente 7-8 m_0 (donde m_0 es la masa del electrón) mientras que *anatase* exhibe una masa de polarón efectiva de aproximadamente m_0 [19, 20].

1.3. Modificación del *band gap* mediante dopaje

Para un semiconductor puro, cuando los electrones se excitan a la banda de conducción desde la banda de valencia (ya sea por fotones o térmicamente), se genera una densidad de electrones y huecos igual en ambas bandas. Para un semiconductor extrínseco, esto no sucede.

El Silicio (Si) es un semiconductor con un *band gap* de 1.1 eV. Si un átomo de fósforo (P) reemplaza uno de los átomos de silicio (P tiene un protón y un electrón adicional al Si) ya que la banda de valencia ya está llena, el electrón adicional debe ir a la banda de conducción. El átomo P viene a ser un donador en el Silicio ya que dona

un electrón a la banda de conducción. Es también conocido como un dopante-n.

Por otro lado, se puede considerar el Aluminio (Al), que tiene un electrón menos que el Si. De modo que hay un electrón faltante en la banda de valencia. así, Al es un aceptador de electrones o un dopante-p, ya que hay un hueco extra.

Con la presencia de un dopante-n en un semiconductor intrínseco, habrá un electrón encima del *gap*, en la banda de conducción, este electrón se comportará como una partícula libre. Además se tiene una carga positiva extra debida al núcleo del dopante-n. Hay que notar que la atracción es distinta a la del caso hidrogenoide por que el electrón se moverá como si tuviera una masa efectiva (que depende de la estructura de bandas) por lo general distinta a la verdadera masa, también se debe tener en cuenta la constante dieléctrica del semiconductor, que es típicamente alta. Así, esta impureza donante induce un eigenestado energético justo por debajo de la base de la banda de conducción. A temperatura cero, este estado estará lleno, pero una pequeña variación en la temperatura puede excitar al electrón a la banda de conducción. Cabe resaltar que si la densidad de impurezas es suficiente se manifiesta un banda de impurezas. Lo inverso sucede en el caso de dopantes-p.

Para un semiconductor puro el nivel de Fermi está en medio del *gap*. Cuando se agregan impurezas donantes, se generan estados cerca de la banda de conducción, de modo que el nivel de Fermi se mueve hacia la parte superior del *gap*. Lo inverso ocurre con el dopante-p.

La presencia de impurezas puede tener efectos radicales en sus propiedades ópticas. Hay dos efectos ópticos principales.

El primer efecto es que las impurezas agregan portadores de carga a un material que antes era prácticamente aislante. Esto afecta la interacción con la luz.

El otro efecto importante, es la aparición de nuevos niveles energéticos en el *gap*. La transición energética más baja ya no es el *gap* completo [21].

1.4. Formulación del problema

En este contexto, surge la interrogante: ¿Es posible que por medio de dopado sustitucional se reduzca el *band gap* del sistema TiO_2 *anatase*?

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Calcular propiedades ópticas del TiO_2 y TiO_2 dopado.

1.5.2. Objetivos específicos

Calcular los coeficientes de absorción del TiO_2 , y TiO_2 dopado con F y N.

Calcular la densidad de estados del TiO_2 y TiO_2 dopado con F y N.

1.6. Justificación e importancia

La información obtenida en este trabajo podrá usarse para el diseño de celdas solares que usen TiO_2 . Los diagramas de coeficientes de absorción obtenidos en este trabajo son de gran importancia para el trabajo experimental que lo corrobore, y que su vez brinde el fundamento teórico para el diseño de las celdas solares de mayor eficiencia.

Con base en esta investigación, se puede investigar cómo concentraciones de dopado y codopado más altas pueden alterar la estructura electrónica, además de corroborar los resultados de este trabajo con respecto a la distancia de separación de

los elementos dopantes (N,F) en el sistema codopado, se puede analizar diferentes separaciones y/o ubicaciones en la celda de TiO_2 *anatase*.

Se ha escogido investigar el dopado con los elementos N y/o F, por que no se ha encontrado en la literatura investigaciones detalladas y frecuentes sobre el elemento F junto al elemento N en TiO_2 *anatase*. También, se han usado estos elementos, porque las distorsiones de la red, al cambiar el oxígeno con átomos similares como N y/o F son muy pequeñas, lo cual no afecta considerablemente la simetría del cristal. Esto, hace que los cálculos computacionales que aprovechan la simetría, sean más eficientes con respecto al *hardware* disponible por el autor.

Debido a la falta de recursos no se pudo utilizar la aproximación del potencial Becke-Johnson modificado, un futuro trabajo de investigación que lo use, brindaría más información para estudiar detalladamente la estructura de bandas.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

2.1. Teoría del Funcional de la densidad

Existe una amplia bibliografía sobre la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). En los siguientes párrafos no pretendo dar una revisión detallada de la misma, solo exponer los principios generales, ya que esta investigación se enfoca en el análisis de la densidad de estados y el espectro de absorción. El lector interesado puede consultar los textos sobre la DFT [22, 28, 29, 35, 38, 44] que profundizan el tema de manera rigurosa.

Determinar los estados cuánticos de un sistema con N electrones es muy complejo debido a que están involucradas $3N$ coordenadas en la función de onda. La teoría funcional de la densidad nos permite cambiar el problema de hallar la función de onda por otro problema; hallar la densidad de probabilidad que contiene solo tres variables en lugar de $3N$ variables.

Esta teoría está basada en los teoremas de Hohenberg y Kohn que dicen lo siguiente [23]:

La energía total es una funcional de la densidad electrónica.

El significado de esto es que toda la información contenida en la función de onda permanece en la densidad de probabilidad. En otra de sus formas este teorema nos indica que para una potencial externo, solo existe una única densidad de probabilidad asociada a éste.

El mínimo de la funcional de energía corresponde a la densidad electrónica del estado fundamental.

Los teoremas de Hohenberg y Kohn no dicen cómo construir el funcional de la densidad. La forma de éste viene dada por Kohn y Sham [24]:

$$E = F[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) - \sum_i \int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \varphi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[n] \quad (2.1)$$

$$E = F[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \quad (2.2)$$

Donde; $V_n(r)$ es el potencial generado por los núcleos, $\varphi_i(r)$ son los orbitales de Kohn-Sham, $n(r)$ es la densidad de probabilidad, $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle$ es el valor esperado de la energía cinética y de interacción de Coulomb, y $E_{XC}[n]$ es la energía de *exchange-correlation*, es decir, la diferencia entre la aproximación para el valor esperado de $\hat{T} + \hat{W}$ y su valor esperado real.

Los orbitales de Kohn-Sham se hallan por medio de las ecuaciones siguientes [8]:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.4)$$

Donde:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.5)$$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n} \quad (2.6)$$

Aquí; V_H es el potencial de Hartree, y V_{XC} es el potencial de *exchange correlation* y ε_i son los autovalores Kohn-Sham.

Es importante notar que la forma que se le dé a $V_{XC}(\mathbf{r})$ determinará la precisión de la solución y que las ecuaciones 2.3 y 2.4 son auto consistentes, pues es necesario introducir una densidad de prueba para llegar a una solución.

Existen varias formas para $V_{XC}(\mathbf{r})$ ó E_{XC} , entre estas están: la aproximación de densidad local (LDA) [25], la aproximación de gradiente generalizado (GGA) y meta GGA [26]. En el presente trabajo se usará la aproximación de Perdew-Burke-Ernzerhof [27] (PBE, por sus siglas en inglés).

2.2. Expansiones de gradiente

Debido al problema de in-homogeneidad para la densidad electrónica, es posible hacer una expansión de la densidad en términos de la gradiente y derivadas de orden más alto, para obtener una mayor precisión. En general la energía de *exchange correlation* puede escribirse de la siguiente manera:

$$E_{XC}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[n] F_{XC}[n, \nabla n, \nabla^2 n, \dots] d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

Donde ε_{XC} es la densidad de energía de *exchange-correlation* y F_{XC} es el factor de mejora que modifica la expresión LDA, a la variación de la densidad en la vecindad de un punto en consideración. Como se puede observar, las variaciones de gradiente son un enfoque semi-local, que difícilmente captura los efectos de largo alcance.

En particular, el factor de mejora *exchange* de Perdew-Burke-Ernzerhof tiene la forma:

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa} \quad (2.8)$$

Donde s es la gradiente de densidad adimensional $s = |\nabla n(\vec{r})| / (2\kappa_F n)$, $\mu = \beta(\pi^2/3) =$

0.21951, $\beta = 0.066725$, $\kappa = 0.804$.

La energía de correlación tiene la forma:

$$E_C^{GGA} = \int n(\mathbf{r}) [\varepsilon_C^{LDA}(n, \zeta) + H[n, \zeta, t]] d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

Con:

$$H[n, \zeta, t] = (e^2/a_0) \gamma \varphi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad (2.10)$$

Aquí $t = |\nabla n(\mathbf{r})|/2\varphi k_s n$ es una densidad de gradiente adimensional, κ_s es el número de onda del apantallamiento de Thomas-Fermi, $\varphi(\zeta) = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}]/2$ es un factor de escala *spin*, ζ es la densidad de magnetización. La cantidad β es la misma que para el término de *exchange*, $\gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2 = 0.031091$. La función A tiene la siguiente forma:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[e^{-\varepsilon_C^{LDA}[n]/((\gamma \varphi^3 e^2)/a_0)} - 1 \right]^{-1} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_C^{LDA} &= 0.0311 \ln r_s - 0.048 + 0.002 r_s \ln r_s - 0.0116 r_s, \quad r_s \leq 1 \\ \varepsilon_C^{LDA} &= -0.1423/(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334 r_s), \quad r_s > 1 \end{aligned} \quad (2.12)$$

Es importante notar que, el esquema desarrollado en esta sección; PBE-GGA, es ligeramente mejor que LDA para cálculo de *band gaps* [29].

2.3. Base para las ecuaciones de Kohn-Sham

Para la base en la cual se expanden los orbitales de Kohn-Sham, el código Wien2K usa el método de potencial de ondas planas aumentadas linearizadas más orbitales locales (LAPW+lo). La definición de LAPW es la siguiente [28]:

$$\varphi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_{cel}}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad \mathbf{r} \in I \quad (2.13)$$

$$\varphi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} (A u_l^\alpha(\mathbf{r}', E_l^\alpha) + B \dot{u}_l^\alpha(\mathbf{r}', E_l^\alpha)) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad \mathbf{r} \in S_\alpha \quad (2.14)$$

Donde V_{cel} es el volumen de la celda unitaria, κ es un vector de la primera zona de Brillouin (IBZ) y \mathbf{G} es un vector de la red recíproca, A y B son coeficientes a determinar por condición de frontera. E_0 se escoge, dependiendo del eigenestado a describir ($I = 0, 1, 2, \dots$). Para LAPW, la precisión, viene dada por el producto del radio de Muffin Tin más pequeño R_α^{\min} y el valor G_{\max} . Las ecuaciones 2.13 y 2.14 son usadas para la zona intersticial y de Muffin-Tin respectivamente [28].

LAPW se usa para tratar estados de valencia, es decir, aquellos que participan en enlaces químicos. Sin embargo es necesaria una modificación para considerar los *core states* y *semicore states*. Para estos estados se utilizan los orbitales locales (lo). Un orbital local es cero en la zona intersticial y en las esferas de muffin tin de otros átomos [28].

$$\begin{aligned} \varphi_{\alpha, lo}^{lm}(\mathbf{r}) &= 0, \quad \mathbf{r} \notin S_\alpha \\ \varphi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= (A u_l^\alpha(\mathbf{r}', E_{1,l}^\alpha) + B \dot{u}_l^\alpha(\mathbf{r}', E_{1,l}^\alpha) + C u_l^\alpha(\mathbf{r}', E_{2,l}^\alpha)) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \mathbf{r} \in S_\alpha \end{aligned} \quad (2.15)$$

Donde $E_{2,l}^\alpha$ es el valor más adecuado para los estados más ligados al *core* pero que no están confinados por completo al *core*. Los coeficientes se determinan con la normalización de los orbitales locales, el valor y pendiente cero en la frontera de la esfera de muffin tin.

2.4. Estructura de bandas

El teorema de Bloch [30] que establece que las funciones de onda uni-partícula en un cristal se pueden expresar como el producto de una función periódica en la celda unitaria y con una onda plana:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \varphi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

Donde:

$$u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.18)$$

n_1, n_2, n_3 son enteros.

Si lo reemplazamos en 2.3 y multiplicamos ambos lados por $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ se obtiene:

$$\left[-\frac{1}{2}(\nabla + i\mathbf{k})^2 + V_{tot}(\mathbf{r}) \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

Aquí n es el índice de banda. Estas son las ecuaciones de Kohn-Sham en su versión cristalina. La ecuación 2.19 indica que para analizar a los electrones en un cristal basta analizar los resultados de la ecuación de Kohn-Sham dentro de un celda unitaria. Cuando se ha obtenido $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ se sabe por 2.17 que la solución en cualquier otra celda es idéntica. Esto reduce grandemente el tiempo computacional. Por lo tanto podemos restringir los vectores de onda \mathbf{k} a la primera zona de Brillouin.

Luego de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham se puede construir la densidad:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_n \int_{IBZ} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{IBZ}} f_{n\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.20)$$

Donde $f_{n\mathbf{k}}$ son números de ocupación. Una vez que se ha calculado la densidad electrónica, se puede calcular el potencial de Kohn-Sham completo y así, la energía total:

$$E = \sum_n \int_{IBZ} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{IBZ}} f_{n\mathbf{k}} \varepsilon_{n\mathbf{k}} - \left[E_H + \int d\mathbf{r} V_{XC}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) - E_{XC} \right] \quad (2.21)$$

Donde E_H es la energía de Hartree, V_{XC} es el potencial de exchange-correlation y E_{XC} es la energía de *exchange-correlation*. Además se encuentra la restricción para el estado fundamental:

$$N = \int_{CU} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.22)$$

Donde N es el número de electrones y CU indica celda unitaria.

Para el cálculo de estructura de bandas se realiza lo siguiente. Primero, se determina la densidad electrónica auto-consistentemente, una vez que se obtiene la densidad y el potencial V_{tot} del estado fundamental, el hamiltoniano 2.19 está completamente definido. Luego, se barre con los vectores de onda \mathbf{k} a lo largo de la zona de Brillouin, y para cada vector de onda \mathbf{k} se resuelve 2.19 para determinar los eigenvalores $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$. Cuando los eigenvalores discretos $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$ a lo largo de un camino específico se unen (para cada n), emerge una gráfica de dispersión. Las curvas se denominan estructura de banda [31].

La densidad de estados se define de la siguiente manera:

$$\rho(E) = \sum_n \int_{IBZ} \frac{d\mathbf{k}}{\Omega_{IBZ}} \delta(E - \varepsilon_{n\mathbf{k}}) \quad (2.23)$$

La cantidad $\rho(E)dE$ nos indica cuantos estados de Kohn-Sham existen en el intervalo de energía E y $E + dE$, y se normaliza de modo que:

$$\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \rho(E) dE = N \quad (2.24)$$

2.4.1. El problema del *band gap*

La DFT subestima los valores experimentales para el *band gap* aproximadamente en 40 %. El *band gap* se define como la separación más pequeña entre los eigenvalores de Kohn-Sham desocupados y ocupados.

$$E_g^{KS} = \varepsilon_{BC} - \varepsilon_{BV} \quad (2.25)$$

Se puede hacer la siguiente aproximación, en términos de la energía total:

$$E_g^{KS} \cong (E_{N-1} - E_N) - (E_N - E_{N+1}) \quad (2.26)$$

El primer término del lado derecho se conoce como la función trabajo, el segundo término se conoce como la afinidad electrónica.

El origen del problema del *band gap* radica en la aproximación al *gap* de cuasi-partícula. Si se considera una molécula, el cálculo DFT de las energías totales en el estado neutral, catión y anión es posible y se obtiene el *gap* directamente, sin recurrir a los eigenvalores de Kohn-Sham [32]. El problema se manifiesta cuando se

usa el mismo procedimiento en el caso de sólidos. La diferencia fundamental radica en el cambio producido en la densidad electrónica luego de la adición o sustracción de un electrón, un cambio muy pequeño en el orden de $\Delta n \cong 10^{-20}n$. Reemplazando la energía total 2.21 (en su forma sin usar el teorema de Bloch) se puede llegar a la siguiente expresión [33]:

$$\lim_{\Delta n \rightarrow 0} E_g^{qp} = E_g^{KS} + \Delta_{XC} \quad (2.27)$$

Donde la energía extra viene dada por:

$$\Delta_{XC} = \lim_{\Delta n \rightarrow 0} V_{XC} [n + \Delta n] - V_{XC} [n - \Delta n] \quad (2.28)$$

Entonces, si en lugar de las aproximaciones LDA se usara la funcional XC exacta se obtendría un salto discontinuo en Δ_{XC} . El problema con LDA es que no habría este salto, ya que por construcción V_{XC} es continua respecto de la densidad. Para superar esto, se encuentra el “método de quasi-partícula GW” basado en técnicas de teoría cuántica de campos [34]. El método GW consiste en usar una función llamada la auto-energía Σ en lugar del potencial V_{XC} . Esta auto-energía se define como:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \int d\mathbf{r}' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon_i) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

Cabe resaltar que el costo computacional es mucho mayor para GW.

2.5. Optimización y parámetros de red

En este trabajo se dispone un código (Wien2k), que nos ofrece la energía total de una colección de átomos. Estos datos se pueden usar para hallar el parámetro de red

de la estructura. El procedimiento consiste en calcular la energía total del material como función de la constante de red (o el volumen de la celda unitaria), esto es, $E_{tot}(a)$.

La forma de la curva relacionada a esta función; tiene un solo mínimo en un valor de a , digamos; a_0 . Ya que la naturaleza siempre busca la configuración de energía mínima, se puede hacer una predicción del parámetro de red de la estructura como: a_0 .

Para extraer el valor a_0 a partir de los resultados de la simulación, se tiene que dar una forma funcional a $E_{tot}(a)$. La expresión más simple es escribir la energía total usando la expansión de Taylor truncada [35]:

$$E_{tot}(a) \cong E_{tot}(a_0) + \alpha(a - a_0) + \beta(a - a_0)^2 \quad (2.30)$$

Con $\alpha = \left(\frac{dE_{tot}}{da} \right)_{a_0}$ y $\beta = \left(\frac{1}{2} \frac{d^2 E_{tot}}{da^2} \right)_{a_0}$. Por ser un mínimo $\alpha = 0$ si a_0 es el parámetro de red correspondiente a la energía mínima. Esto sugiere que:

$$E_{tot}(a) \cong E_0 + \beta(a - a_0)^2 \quad (2.31)$$

Donde E_0 , β , a_0 son tratados como coeficientes de ajuste.

Aunque hemos tratado a β simplemente como un parámetro de ajuste, β tiene un significado físico; el módulo de compresibilidad de equilibrio, B_0 del material que es definido como $B_0 = V \frac{d^2 E_{tot}}{dV^2}$, donde la derivada se evalúa en el parámetro de red de equilibrio. Comparando esta expresión con la expansión de Taylor, hallamos que $B_0 = \frac{2\beta}{9a_0}$. Esto es, el ajuste de curva realizado nos da un valor para el parámetro de red de equilibrio y el módulo de compresibilidad de equilibrio. La forma de E_{tot} no es simplemente cuadrática como función de a . Tratamientos matemáticos más rigurosos nos ofrecen ecuaciones de estado que relacionan estas dos cantidades sobre

un rango más amplio de parámetros de red. Un ejemplo es la ecuación de estado de Birch-Murnaghan para sólidos isotrópicos :

$$E_{tot}(a) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{a_0}{a} \right)^2 - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{a_0}{a} \right)^2 - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{a_0}{a} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.32)$$

En esta expresión, a_0 es el parámetro de red, V_0 es el volumen por átomo, B_0 es el módulo de compresibilidad a presión cero, $P = 0$, y $B' = (\partial B / \partial P)_T$. Para aplicar esta ecuación a nuestros datos, tratamos a a_0 , B_0 , B'_0 , E_0 como parámetros de ajuste [35].

2.6. Teoría del Funcional de la Densidad Relativista (RDFT)¹

Cuando se tienen sistemas compuestos de átomos pesados, el modelo de Kohn-Sham debe adaptarse a una versión relativista, es decir, se debe usar la ecuación de Dirac, que satisface la mecánica cuántica y la relatividad de Einstein.

2.6.1. RDFT a partir de la electrodinámica cuántica

El punto de comienzo apropiado es la electrodinámica cuántica (QED, por sus siglas en inglés). Ya que, en general las ecuaciones de QED tiene un costo computacional muy grande, se tienen que hacer aproximaciones. Una de éstas es la ecuación de Dirac. en la cual la evolución mecánico cuántica de un sistema de N electrones que interactúan en potenciales escalares y vectoriales dependientes del tiempo $v(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, es representada por el siguiente hamiltoniano [36]:

¹*Relativistic Density functional theory*, por sus siglas en inglés. De aquí en adelante se usan estas siglas.

$$\sum_i^N (c\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\pi}_i + \beta c^2 + v(\mathbf{r}_i, t)) + \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (2.33)$$

Con $U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ siendo la interacción electrón-electrón y βc^2 la masa en reposo del electrón. Aquí $\boldsymbol{\pi}_i = \mathbf{p}_i + \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)/c$, $\boldsymbol{\alpha}$ es el operador de velocidad:

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

Con σ siendo las matrices de Pauli de dos por dos:

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

Y $\vec{\beta}$ es la matriz cuatro por cuatro:

$$\boldsymbol{\beta} = \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{bmatrix} \quad (2.36)$$

Aquí I es la matriz de identidad de dos por dos.

El hamiltoniano de Dirac se representa usualmente como una matriz de cuatro por cuatro que actúa en la función de onda Ψ . Esta solución nos conduce a funciones de onda de cuatro componentes o *spinors*. La ecuación de Dirac tiene soluciones con energía positiva, asociada con electrones, y de energía negativa, que está relacionada a los positrones. Nos interesan solamente los estados electrónicos. Cabe resaltar que los estados de electrón y positrón pueden ser completamente desacoplados por medio de transformaciones de Foldy-Wouthuysen [45]. Entonces, los estados electrónicos son descritos por un hamiltoniano de dos componentes.

2.6.2. Las ecuaciones de Dirac-Kohn-Sham estacionarias y dependientes de tiempo

En el marco de la electrodinámica cuántica (QED, por sus siglas en inglés), el principio de mínimo que hace posible la extensión relativista del teorema de Hohenberg-Kohn se reformula usando la energía de estado fundamental E_{0R} y la cuadri-corriente del estado fundamental $j_R^\mu(\mathbf{r})$ en lugar de la densidad de probabilidad. Puede demostrarse; que existe una correspondencia uno a uno entre la clase de potenciales externos que solo difieren por transformaciones de gauge, $V_{ext}^\mu(\mathbf{r}) = (v_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{A}_{ext}(\mathbf{r})))$, $\mu = 0, 1, 2, 3$, la clase asociada de funciones de onda de estado fundamental (no degenerada) $|\Phi_0\rangle$ y la cuadri-corriente de estado fundamental $j_R^\mu(\mathbf{r})$. Por lo tanto la función de onda de estado fundamental es una funcional única de la cuadri-corriente de estado fundamental.

Así, la energía de estado fundamental del sistema es también una funcional de la corriente de estado fundamental, $E_{0R}[j_R^\mu]$, donde R denota que la energía es relativista. La analogía continúa: El j_R^μ exacto minimiza $E_{0R}[j_R^\mu]$ bajo la condición de la conservación de corriente:

$$\sum_{\mu} \partial_{\mu} j_R^{\mu}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.37)$$

$$\frac{1}{c} \int j_R^0(\mathbf{r}) dr = Q \quad (2.38)$$

Donde Q es la carga total y se ha usado la notación $\partial_{\mu} = \left(\frac{\partial_t}{c}, \nabla \right)$.

Las ecuaciones de Kohn-Sham relativistas asumen la existencia de un sistema auxiliar de partículas que no interactúan como en el caso no relativista. Estas partículas están en un potencial efectivo $V_S^\mu(\mathbf{r})$ con la cuadri-corriente de estado fundamental

que viene a ser la misma que la del sistema que sí interactúa. Hay que tener en cuenta que en el marco relativista, la cuadri-corriente de estado fundamental y la energía se denotan en términos de cuadri-*spinors* Ψ_i uni-partícula.

En este esquema la polarización del vacío también contribuye. Sin embargo efectos electrodinámicos carecen de importancia para nuestro objetivo [36]. La cuadri-corriente puede expresarse de la siguiente manera:

$$j^\mu(\mathbf{r}) = c \sum_{-mc^2 < \varepsilon_i \leq \varepsilon_F} \psi_i^\dagger(\mathbf{r}) \alpha^\mu \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

Aquí ε_F es el nivel de Fermi del sistema auxiliar y se ha realizado la suma sobre todos los estados electrónicos. El símbolo \dagger quiere decir la adjunta hermitiana, y $\alpha^\mu = (\alpha^0, \boldsymbol{\alpha})$ es un cuadri-vector matricial cuatro por cuatro, con $\alpha^0 = I$ siendo la matriz de identidad. La funcional de energía total del estado fundamental $E_0[j^\mu]$, como se vio en el caso no relativista puede descomponerse en términos de la energía potencial externa, $E_{ext}[j^\mu]$, la energía cinética de un sistema auxiliar, $T_S[j^\mu]$, la energía de Hartree, $E_H[j^\mu]$ y la funcional de *exchange-correlation*, $E_{XC}[j^\mu]$:

$$E_0[j^\mu] = T_S[j^\mu] + E_{ext}[j^\mu] + E_H[j^\mu] + E_{XC}[j^\mu] \quad (2.40)$$

En concordancia con el enfoque no relativista y el segundo teorema de Kohn-Sham, la minimización de la energía total de estado fundamental $E_0[j^\mu]$ con respecto a los cuadri-*spinors* uni-partícula Ψ_k nos genera las ecuaciones de Kohn-Sham relativistas:

$$\{c\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\pi} + \beta c^2 + v_S(\mathbf{r})\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

Donde $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} + \mathbf{A}_S(\mathbf{r})/c$. El cuadri-potencial de Kohn-Sham $V_S^\mu = (v_S(\mathbf{r}), \mathbf{A}_S(\mathbf{r}))$ está compuesto de cuadri-potenciales externo, de Hartree, y de *exchange-correlation*, respectivamente:

$$v_S(\mathbf{r}) = v_{ext} + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{XC}(\mathbf{r}) \quad (2.42)$$

Las ecuaciones (2.39), (2.40), (2.41), (2.42) se resuelven auto-consistentemente. Se obtiene la cuadri-corriente $j^\mu(\mathbf{r})$ exacta del sistema interactuante, al finalizar el ciclo iterativo, según el criterio de convergencia del código usado.

2.7. Propiedades ópticas lineales

La luz interactúa con la materia en diferentes formas. Los metales brillan mucho, el agua es transparente. Las gemas transmiten algunos colores, pero absorben otros. Algunos objetos son blancos porque dispersan la luz en todas direcciones, una impureza de Nitrógeno por cada millón de átomos de carbono en el diamante le da al cristal un color amarillento, un átomo de Boro por cada millón de átomos de Carbono le da al diamante un color azulado. El fundamento de estos fenómenos es el electromagnetismo y la mecánica cuántica.

Esto se puede deducir de la conocida expresión para la polarización:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (2.43)$$

Donde ε_0 es la permitividad eléctrica del espacio vacío y χ es la susceptibilidad eléctrica del medio. Esta expresión nos dice que en presencia de un campo eléctrico externo el material responderá con una polarización, es decir los dipolos eléctricos microscópicos se van a alinear en cierto grado con la dirección del campo eléctrico \mathbf{E} . Esta respuesta, según 2.43 es lineal. Existen casos, cuando el campo eléctrico externo es muy intenso en que la respuesta ya no es lineal, pero en esta investigación no nos enfocamos en ello, pues la radiación que nos interesa es la proveniente del sol. Para

tener en cuenta la respuesta del material, se define, el desplazamiento eléctrico:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.44)$$

Que se puede reducir a:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} \quad (2.45)$$

Donde:

$$\varepsilon_r = 1 + \chi \quad (2.46)$$

es la constante dieléctrica relativa.

Por lo tanto ε_r contiene toda la información sobre la respuesta del material en un campo eléctrico. A partir de ε_r se pueden hallar los parámetros ópticos, como: el coeficiente de absorción, lo cual es uno de los objetivos de esta investigación [37].

En el diseño de celdas solares, una pregunta recurrente es qué fracción de la luz solar incidente puede ser absorbida por el material ópticamente activo, y cómo este material puede modificarse para absorber más luz. Hoy en día las técnicas basadas en DFT son usadas para comprender mejor las propiedades ópticas de los materiales [38].

Para calcular la función dieléctrica usando DFT, la forma más simple consiste en reemplazar las funciones de onda de muchos cuerpos por determinantes de Slater con estados de Kohn-Sham (KS). Cabe resaltar que la absorción de luz por materiales cumple con la conservación de la energía y el *momentum* del sistema combinado. Por lo tanto, después de la absorción de un fotón, un electrón es promovido a un estado uni-partícula desocupado. Este proceso se conoce como absorción directa.

Cuando se realizan cálculos DFT, hay que tener en cuenta los siguientes aspectos; el problema del *band gap*: en el caso particular de DFT/LDA, se obtienen resultados que subestiman el coeficiente de absorción. En principio esto se puede resolver con un cálculo GW más sofisticado (*Green function and screened Coulomb interaction*) [38]. Pero, debido a que el método GW es computacionalmente costoso, en este trabajo se usará un enfoque semi-empírico que hace un corrimiento a energías más altas. Este proceso se conoce como “*scissor correction*”. Se aumenta la energía de todas las bandas de conducción en una cantidad fija. El corrimiento se escoge de manera que coincida con el espectro experimental, que en el caso de TiO_2 *anatase*, es de 3.2 eV.

Es importante notar que cuando un electrón es excitado deja detrás un hueco, y ya que el hueco funciona como una carga positiva, existirá una interacción de naturaleza electrostática que modificará la energética del proceso de absorción, y por tanto afecta la gráfica de la función dieléctrica. Otro variable que debe tenerse en cuenta es el rol de los fonones en las propiedades ópticas del material, o lo que se conoce como absorción óptica asistida por fonón, que simplemente considera que un fotón puede ser absorbido cuando un electrón hace transición entre dos estados con diferente *momentum*. [39] Sin embargo, esta interacción con fonones es principalmente observada en ausencia de transiciones directas. La generación de excitones, que se pueden describir como una especie de átomo de hidrógeno compuesto por un electrón y un hueco, la interacción entre estas dos partículas genera niveles disponibles para nuevas transiciones que se manifiestan por debajo del gap [60].

Los estados electrónicos de los átomos o moléculas en el sólido pueden estar acoplados a los modos vibracionales del cristal a través de interacción vibronica. Se debe tener en cuenta que el acoplamiento vibronico ensancha los estados electrónicos discretos de los átomos dopantes en banda. Este acoplamiento, a su vez, hace posible que el cristal absorba radiación electromagnética por debajo del *gap*.

En el Apéndice B se presenta un esquema para el cálculo de propiedades ópticas por

método LAPW [40].

2.7.1. Respuesta óptica

En la presente sección se exponen las ecuaciones y principios generales de la respuesta óptica. El autor no pretende dar una exposición detallada, debido a que ya existen textos especializados sobre el tema [38, 40, 41, 60]. El lector interesado en profundizar, debe consultarlos.

El cálculo de la función respuesta que es el tensor dieléctrico complejo o la polarizabilidad es crucial para obtener las propiedades ópticas de un sólido. No existe una expresión exacta, pero se disponen de aproximaciones, entre ellas la RPA (*Random phase approximation*). En particular, se tiene la fórmula de Lindhard para la función dieléctrica [41].

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{2v(\mathbf{q})}{\Omega_C} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_0(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \omega} \quad (2.47)$$

$$v(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2} \quad (2.48)$$

Donde $v(\mathbf{q})$ es la interacción de Coulomb, Ω_C es el volumen de la celda unitaria, f_0 es la distribución de Fermi, $\epsilon_{\mathbf{k}}$ la energía uni-partícula y \mathbf{q} es el vector de onda de la onda electromagnética. El factor de 2 viene de considerar al *spin*.

La función dieléctrica y la polarizabilidad en forma tensorial, en el espacio recíproco vienen dadas por [42]:

$$\epsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} - (v)(\mathbf{q} + \mathbf{G}) P_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^0(\mathbf{q}, \omega) \quad (2.49)$$

$$P_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^0(\mathbf{q},\omega) = \frac{1}{\Omega_C} \sum_{n',n,\mathbf{k}} \frac{f_0(\varepsilon_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f_0(\varepsilon_{n',\mathbf{k}})}{\varepsilon_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{n',\mathbf{k}} - \omega} [M_{n'.n}^{\mathbf{G}}(\mathbf{k},\mathbf{q})]^* M_{n'.n}^{\mathbf{G}}(\mathbf{k},\mathbf{q}) \quad (2.50)$$

Con los elementos matriciales definidos como:

$$M_{n'.n}^{\mathbf{G}}(\mathbf{k},\mathbf{q}) = \langle n',\mathbf{k} | e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} | n,\mathbf{k}+\mathbf{q} \rangle \quad (2.51)$$

Además, la transformada de Fourier del potencial es:

$$V_{\mathbf{G}}(\mathbf{q},\omega) = \sum_{\mathbf{G}'} \bar{\epsilon}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q},\omega) V_{\mathbf{G}'}^{ext}(\mathbf{q},\omega) \quad (2.52)$$

Donde $\bar{\epsilon}_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q},\omega)$ es la inversa del tensor dieléctrico.

Cuando se consideran perturbaciones producidas por luz visible, solo están presentes componentes de alta longitud de onda en el potencial de perturbación externo. Por lo tanto, solo $\mathbf{G} = 0$ es diferente de cero, los otros términos se llaman efectos de campo local.

La constante dieléctrica macroscópica viene dada por:

$$\epsilon_M(\mathbf{q},\omega) = \frac{1}{\bar{\epsilon}_{0,0}(\mathbf{q},\omega)} \quad (2.53)$$

Es importante notar que el término en 2.53 es muy costoso de evaluar, se suele simplificar ignorando los efectos de campo local y reemplazar la componente $(0,0)$ de la inversa por la inversa de la componente $(0,0)$:

$$\epsilon_M^{(nlf)}(\mathbf{q},\omega) = \epsilon_{0,0}(\mathbf{q},\omega) = 1 - v(\mathbf{q}) P_{0,0}^0(\mathbf{q},\omega) \quad (2.54)$$

La fórmula de Lindhard 2.51 puede derivarse de 2.54 para una banda simple parabólica de electrones libres.

Ya que los vectores de onda de la luz visible \mathbf{q} tienen una magnitud mucho menor que cualquier vector de onda asociado a los electrones, se tiene que evaluar la polarizabilidad $P_{0,0}^0$ en 2.24 para el límite $\mathbf{q} \rightarrow 0$. Es conveniente separar en contribuciones intrabanda ($n' = n$) e interbanda ($n' \neq n$). Así:

$$\epsilon_M^{(nlf)}(\mathbf{q} \rightarrow 0, \omega) = 1 + \epsilon^{\text{intra}}(\mathbf{q} \rightarrow 0, \omega) + \epsilon^{\text{inter}}(\mathbf{q} \rightarrow 0, \omega) \quad (2.55)$$

Donde:

$$\epsilon^{\text{intra}}(\mathbf{q} \rightarrow 0, \omega) = -\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{\Omega_C |\mathbf{q}|^2} \sum_{n, \mathbf{k}} \frac{f_0(\varepsilon_{n, \mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f_0(\varepsilon_{n, \mathbf{k}})}{\varepsilon_{n, \mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{n, \mathbf{k}} - \omega} |M_{n,n}^0(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \quad (2.56)$$

$$\epsilon^{\text{inter}}(\mathbf{q} \rightarrow 0, \omega) = -\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{\Omega_C |\mathbf{q}|^2} \sum_{n, n' \neq n, \mathbf{k}} \frac{f_0(\varepsilon_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f_0(\varepsilon_{n, \mathbf{k}})}{\varepsilon_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{n, \mathbf{k}} - \omega} |M_{n,n'}^0(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \quad (2.57)$$

Los elementos matriciales se pueden evaluar con teoría de perturbaciones. Así:

$$\epsilon^{\text{intra}}(\mathbf{q} \rightarrow 0, \omega) = -\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{4\pi \hbar^2 e^2}{\Omega_C m^2 \omega^2} \sum_{n, \mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon_{n, \mathbf{k}}} \left(\vec{p}_{n, \mathbf{k}} \cdot \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} \right)^2 \quad (2.58)$$

$$\mathbf{p}_{l, n, \mathbf{k}} = \langle l, \mathbf{k} | \mathbf{p} | n, \mathbf{k} \rangle \quad (2.59)$$

$$\epsilon^{\text{inter}}(\mathbf{q} \rightarrow 0, \omega) = -\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{4\pi \hbar^2 e^2}{\Omega_C m^2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{c, v} \frac{(\vec{p}_{c, v, \mathbf{k}} \cdot \mathbf{q} / |\mathbf{q}|)^2}{(\varepsilon_{c, \mathbf{k}} - \varepsilon_{v, \mathbf{k}} - \omega)(\varepsilon_{c, \mathbf{k}} - \varepsilon_{v, \mathbf{k}})^2} \quad (2.60)$$

Donde c corre para los estados vacíos y v para los ocupados, para un \mathbf{k} dado. Se define, así, la función dieléctrica como un tensor de 3 dimensiones.

$$\epsilon_{i,j}(\omega) = \delta_{i,j} - \frac{4\pi\hbar^2 e^2}{\Omega_C m^2 \omega^2} \sum_{n,\vec{k}} \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon_{n,\mathbf{k}}} (p_{i;n,n,\mathbf{k}} p_{j;n,n,\mathbf{k}}) - \frac{4\pi\hbar^2 e^2}{\Omega_C m^2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{c,v} \frac{p_{i;c,v,\vec{k}} p_{j;c,v,\mathbf{k}}}{(\epsilon_{c,\mathbf{k}} - \epsilon_{v,\mathbf{k}} - \omega) (\epsilon_{c,\mathbf{k}} - \epsilon_{v,\mathbf{k}})^2} \quad (2.61)$$

$$\epsilon_{ij}^{(\text{inter})}(\omega) = \frac{\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{n,n'} \int_{\mathbf{k}} p_{i;n,n,\mathbf{k}} p_{j;n,n,\mathbf{k}} (f((\epsilon_{n,\mathbf{k}} - \epsilon_{n',\mathbf{k}}))) \delta(\epsilon_{n',\mathbf{k}} - \epsilon_{n,\mathbf{k}} - \omega) \quad (2.62)$$

El método lineal del tetraedro se usa para hacer las integrales en la primera zona de Brillouin (BZ) [43].

2.7.2. Simetría

El tensor dieléctrico es simétrico hasta seis componentes de acuerdo a la simetría del cristal. La expresión general para la parte imaginaria de ϵ viene dada por [42]:

$$\begin{pmatrix} \text{Im } \epsilon_{xx} & \text{Im } \epsilon_{xy} & \text{Im } \epsilon_{xz} \\ \text{Im } \epsilon_{yx} & \text{Im } \epsilon_{yy} & \text{Im } \epsilon_{yz} \\ \text{Im } \epsilon_{zx} & \text{Im } \epsilon_{zy} & \text{Im } \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.63)$$

Solo existen componentes diagonales para simetrías ortorrómbicas o mayores. Las propiedades ópticas son isotrópicas en el caso de simetría cúbica; solo una componente: $\text{Im } \epsilon_{xx}$. En el caso monoclinico hay elementos no diagonales, $\gamma \neq 90^\circ$, estos materiales son ópticamente activos o birrefringentes, el tensor toma la forma:

$$\begin{pmatrix} \text{Im } \epsilon_{xx} & \text{Im } \epsilon_{xy} & 0 \\ \text{Im } \epsilon_{xy} & \text{Im } \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \text{Im } \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.64)$$

Para el caso tetragonal y hexagonal:

$$\begin{pmatrix} \text{Im } \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \text{Im } \epsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \text{Im } \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.65)$$

2.7.3. Relaciones Kramers-Kronig y constantes ópticas

Se puede obtener la parte real de ϵ_{ij} a partir de la parte imaginaria:

$$\text{Re } \epsilon_{ij} = \delta_{ij} + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\omega' \text{Im } \epsilon_{ij}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (2.66)$$

Donde P denota la parte principal de la integral. Se pueden calcular todas las constantes ópticas a partir del tensor dieléctrico complejo. Entre ellas, la conductividad óptica, que relaciona la densidad de corriente al campo eléctrico oscilante perpendicular a la propagación de la luz.

$$\text{Re } \sigma_{ij}(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im } \epsilon_{ij}(\omega) \quad (2.67)$$

La reflectividad que es la fracción de radiación incidente reflejada por una superficie, a incidencia normal:

$$R_{ii}(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.68)$$

Donde n y k son las partes real e imaginaria del índice de refracción complejo.

$$n_{ii}(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon_{ii}(\omega)| + \text{Re } \epsilon_{ii}(\omega)}{2}} \quad (2.69)$$

$$k_{ii}(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon_{ii}(\omega)| - \text{Re } \epsilon_{ii}(\omega)}{2}} \quad (2.70)$$

El coeficiente de absorción

$$A_{ii}(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} \quad (2.71)$$

2.7.4. Reglas de suma

Existen tres reglas de suma a partir de las cuales se puede obtener información sobre el proceso de absorción

$$\int_0^{\omega'} \sigma(\omega) \omega d\omega = N_{eff}(\omega') \quad (2.72)$$

$$\int_0^{\omega'} \text{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right) \omega d\omega = N_{eff}(\omega') \quad (2.73)$$

$$\int_0^{\infty} \text{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(\omega)} \right) \frac{1}{\omega} d\omega = \frac{\pi}{2} \quad (2.74)$$

Donde $N_{eff}(\omega')$ es el número efectivo de electrones que contribuyen al proceso de absorción como función de la energía.

Los detalles sobre la respuesta óptica en el marco del método LAPW se encuentran en el CAPÍTULO B del APÉNDICE.

2.8. El código WIEN2k

El código Wien trabaja en Linux, UNIX, fue desarrollado por Blaha *et al.* en 1990. Para optimizarlo y hacerlo flexible a diferentes cálculos sobre diversidad de propiedades físicas, el código Wien ha sufrido varias modificaciones y cada cambio toma la notación del año de publicación; Wien93, Wien95, Wien97, Wien2k (año 2000). Esta tesis fue desarrollada con la versión Wien2k-14. Esta versión dispone de una interface gráfica “w2web”. El código WIEN2k ha manifestado eficacia en el campo de la química cuántica y la física de materia condensada. Está basado en el método de ondas planas aumentadas implementadas en el marco de la DFT. El paquete está compuesto por programas independientes escritos en Fortran que calculan varias propiedades como:

Propiedades electrónicas de los materiales para el análisis de la estructura de bandas, la densidad de estados (DOS) total o parcial (PDOS) y propiedades ópticas. También se pueden obtener parámetros ópticos como la absorción, la reflectividad, el índice de refracción, conductividad ópticas, etc. Se puede calcular la energía total del sistema y estructuras optimizadas, propiedades estructurales, termodinámicas y magnéticas (cálculo de estados ferromagnéticos y anti-ferromagnéticos para estudiar la estabilidad magnética de los sistemas), polarización, gradientes de campo eléctrico, campos hiperfinos, etc. [46].

2.8.1. Detalles de los cálculos

Todo cálculo de cualquier propiedad se empieza con el siguiente procedimiento:

Primero, hay que definir un archivo “input” con la extensión case.struct, este archivo contiene la estructura del material. Muestra los parámetros de celda unitaria, posiciones atómicas del material y el número de átomos distintos. Después se tiene que

inicializar el cálculo corriendo una serie de rutinas que serán ingresados en los programas principales del código. Así, se corre el comando “init_lapw” para inicializar los siguientes subprogramas:

NN: Esta subrutina inicializa el cálculo y determina la distancia entre los vecinos más próximos en cierto límite. Define el factor distancia F que con frecuencia es 2. Procesa y encuentra posibles superposiciones entre esferas atómicas ajustando el radio atómico. Su archivo de salida es case.outputnn.

Sgroup: Encuentra el espacio grupal de la estructura analizada, el archivo de salida es case.struct.sgroup.

SYMMETRY: Determina el *point group* (o simetría punto) de los distintos lugares atómicos. Además genera la matriz de rotación asociada a las operaciones. Así, brinda los armónicos esféricos lm.

LSTART: Es responsable de generar las densidades electrónicas de los átomos libres, y requiere de la selección del potencial de *Exchange-correlation* a ser usado para el cálculo: LSDA (Perdew y Wang), GGA (Perdew y Wang et al Perdew 96 y 02). En esta subrutina, se especifica la energía de corte (cut-off) que separa los estados de valencia y los del *core*, es usualmente igual a -6.0 Ry.

KGEN: Luego de indicarle cuantos puntos k se usaran en la IBZ, esta herramienta los implementa.

DSTART: Genera una densidad inicial para comenzar el ciclo autoconsistente.

Luego de haber realizado estos pasos, los archivos “input” que son necesarios en el cálculo SCF son generados, el SCF corre un conjunto de programas luego de iniciar el comando run_lapw. El procedimiento es iterativo, y cesa cuando se alcanza la convergencia previamente establecida.

LAPW0: Con la densidad electrónica, esta subrutina va a hallar el potencial de

Coulomb y el potencial de Exchange-correlation, el archivo que genera es case.scf

LAPW1: Halla los eigenvalores y vectores de energía resolviendo la matriz, esto permite obtener las bandas de valencia. El archivo de salida es case.scf1 y case.vector.

LAPW2: Con los eigenvectores y la energía de Fermi, se halla la densidad de valencia. El archivo de salida es case.scf2.

LCORE: Produce energías y los estados de *core*, el archivo de salida se llama case.scfc.

MIXER: En esta subrutina, se juntan las densidades del core, estados del semi-core, y estados de valencia para darnos una densidad total nueva que será la densidad inicial para la siguiente iteración [46, 47].

Para el presente trabajo se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

3.1 Se realizará el estudio usando el método de potencial completo de ondas planas linealmente aumentadas (FP-LAPW) de la teoría Funcional de la Densidad (DFT), implementadas en el código WIEN2k.

3.2 Se tomará la aproximación PBE como el potencial de *exchange-correlation* para hacer los cálculos.

3.3 Se utilizara la aproximación relativista para describir a los electrones más cercanos al núcleo.

3.4 Se considerará que los radios de los átomos de Ti y O son de 1.94 bohr y 1.72 bohr respectivamente.

3.5 Se hará una expansión armónica hasta $l_{max} = 10$ y se establecerá $R_{mt} \times K_{max} = 6.5$, donde R_{mt} es el radio de esfera atómica más pequeña en la celda unitaria y K_{max} es la magnitud del vector K más grande.

3.6 Se usarán 250 puntos k en la primera zona de Brillouin

3.7 Se considerará que los cálculos auto-consistentes convergen cuando la diferencia de energía es de $0,0001Ry$.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resultados

3.1.1. Convergencia $R.K_{\max}$

$R.K_{\max}$ es el producto del radio de la esfera más pequeña multiplicado por el vector-K más grande (de la expansión de ondas planas de la función de onda). Así, determina el tamaño de la base (número de ondas planas), y por lo tanto la precisión, pero también el tiempo computacional. Evidentemente, valores más grandes de $R.K_{\max}$ producen resultados más precisos, pero hay un límite debido a la "dependencia lineal de la aproximación numérica" de la base, que es usualmente alrededor de $R.K_{\max}=9-11$. El tamaño de la base es proporcional a $3R.K_{\max}$, esto significa que un aumento de $R.K_{\max}$ de 10 % aumenta la base en 30 % y el tiempo computacional en un factor de 2 [47].

Los valores apropiados para $R.K_{\max}$ dependen de:

- La precisión deseada para una propiedad específica (la optimización geométrica de los parámetros internos no necesita tanta precisión)
- La capacidad de la computadora (CPU y memoria)
- El átomo específico con el R_{MT} (radio de Muffin-Tin) más pequeño.

La convergencia para TiO_2 *anatase* en este trabajo es de $R.K_{\max}= 6.5$, se ha usado un *k-mesh* de 10

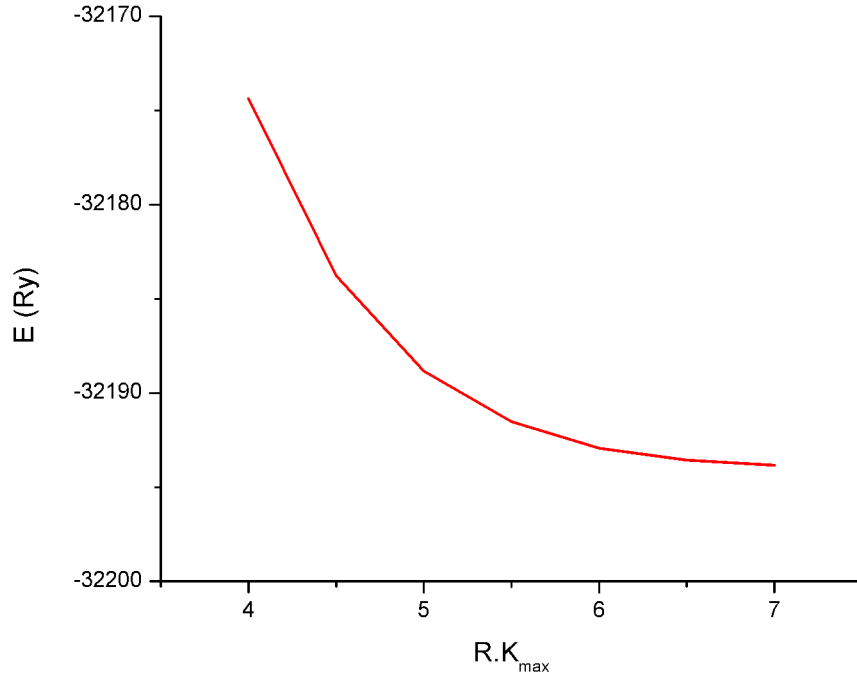


Figura 3.1: Convergencia de R.Kmax usando la energía, para TiO₂ puro

3.1.2. *k-mesh*

El código nos exige cuantos puntos k se tienen que usar en cada dirección del espacio recíproco. Es necesario analizar como cambia la energía con respecto del número de puntos k hasta que se observe que la energía sea independiente del número de puntos k (convergencia). De esta forma se evita usar mas puntos de los necesarios y se ahorra tiempo computacional. Hay que tener en cuenta que los cálculos tienen en cuenta muchas simetrías que existen en el sólido perfecto. Esto quiere decir que las integrales en el espacio recíproco no tienen que evaluarse usando la zona de Brillouin (BZ) completa, en su lugar solo se usa una zona reducida que puede extenderse usando la simetría, esta región es la zona de Brillouin irreducible (IBZ).

En este trabajo la convergencia para *k-mesh* se ha considerado de 60. Aunque se observa una fluctuación en el *k-mesh* usado como covergente, la escala de variación

en la energía es muy pequeña.

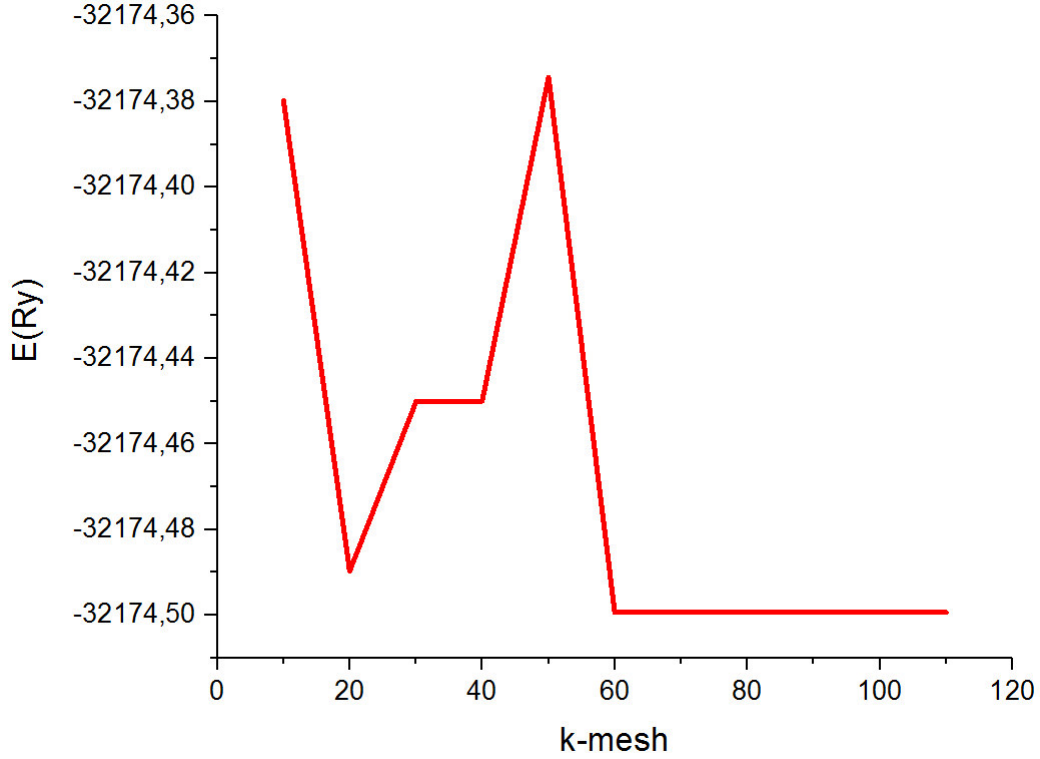


Figura 3.2: Convergencia para el k-mesh usando la energía, para TiO_2 puro

3.1.3. Optimización de estructura

En todos los casos se ha reemplazado átomos de oxígeno por F y/o N en las ubicaciones:

Para 2.08 %: (0.500; 0.500; 0.792), para 4.16 %: (0.500; 0.500; 0.792), (1.00; 0.500; 0.792), para 8.34 %: (0.500; 0.500; 0.792), (0.00; 0.500; 0.792), (0.500; 0.00; 0.792)

Se obtuvieron los siguientes parámetros de red usando el paquete 2Doptimize desarrollado por Jamal Morteza [47], implementado en Wien2K que optimiza estructuras hexagonales y tetragonales, se encuentran valores óptimos para los parámetros con diferentes órdenes de ajuste de los cuales se ha escogido el más alto (orden 5) en

todos los sistemas. En las figuras de estructura los átomo de Ti son plomos, lo de O son rojos, los de N/F son celestes, y en el codopado F es amarillo y N es celeste.

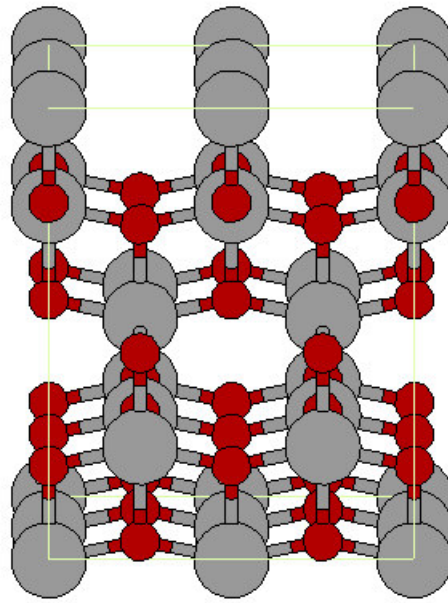


Figura 3.3: Estructura de TiO_2 puro

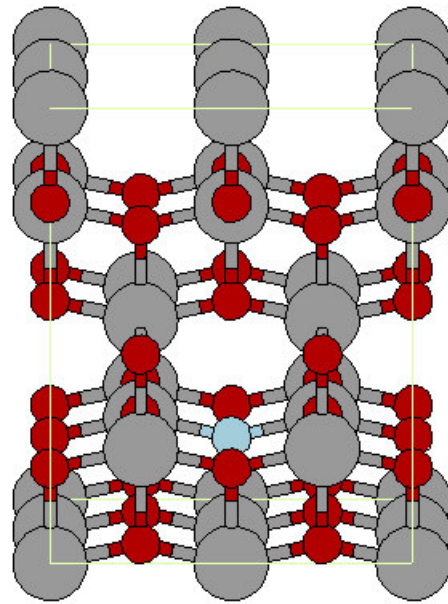


Figura 3.4: Estructura de TiO_2 dopado al 2.08 % con N/F

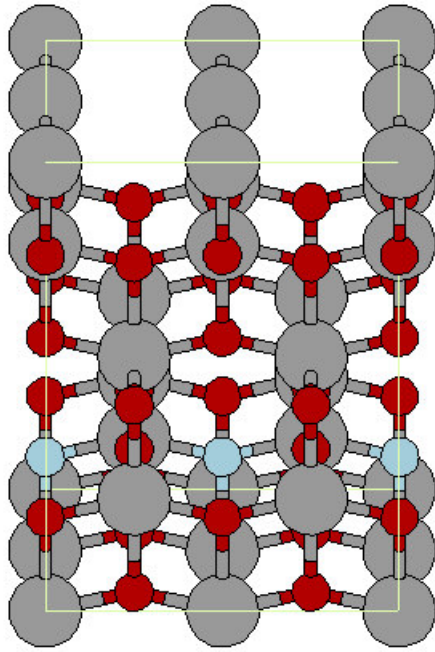


Figura 3.5: Estructura de TiO₂ dopado al 6.25 % con N/F

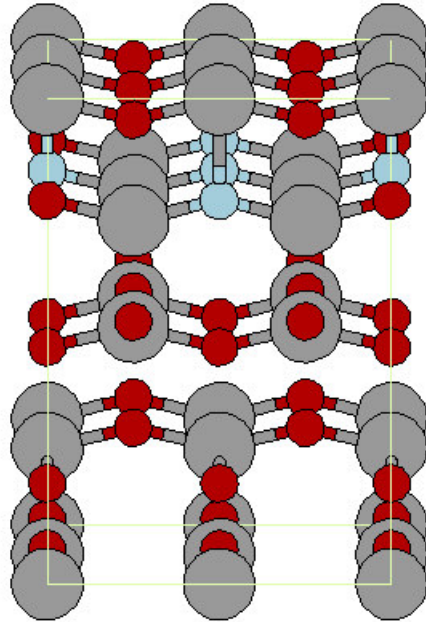


Figura 3.6: Estructura de TiO₂ dopado al 10.4 % con N/F

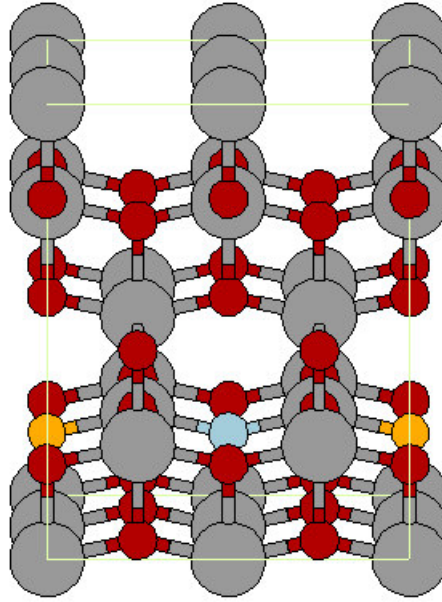


Figura 3.7: Estructura de TiO_2 codopado al 6.25 % con N y F

Sistema	a=b	c
TiO_2 anatase	7.6115	9.5182
2.08 % F	7.6146	9.5165
6.25 % F	7.6139	9.4908
10.4 % F	7.6107	9.5287
2.08 % N	7.6124	9.4906
6.25 % N	7.6161	9.5145
10.4 % N	7.6154	9.5274
N y F d_0	7.6144	9.5298
N y F d_1	7.6154	9.5188
N y F d_2	7.6171	9.5097

Tabla 3.1: Parámetros de red optimizados. Estos son compatibles con los reportados en la literatura [52, 63, 64], lo cual implica que nuestros resultados son confiables.

3.1.4. *Band gaps*

Sistema	Band gap (eV)
Anatasa puro	2.18
2.08 % F	2.13
6.25 % F	2.15
10.4 % F	2.05
2.08 % N	1.91
6.25 % N	2.04
10.4 % N	1.82
6.25 % N y F d ₀	2.36
10.4 % N y F d ₁	1.96
6.25 % N y F d ₂	2.13

Tabla 3.2: *Band gap* para los diferentes sistema de TiO₂ dopado en diferentes concentraciones, la reducción de este parámetro resulta beneficiosa para generar un corrimiento al rojo en el espectro de absorción.

3.1.5. Propiedades electrónicas y ópticas

A continuación se presentan las densidades de estados (DOS, por sus siglas en inglés) calculadas en la investigación. El cero representa el nivel de Fermi en todas las gráficas DOS.

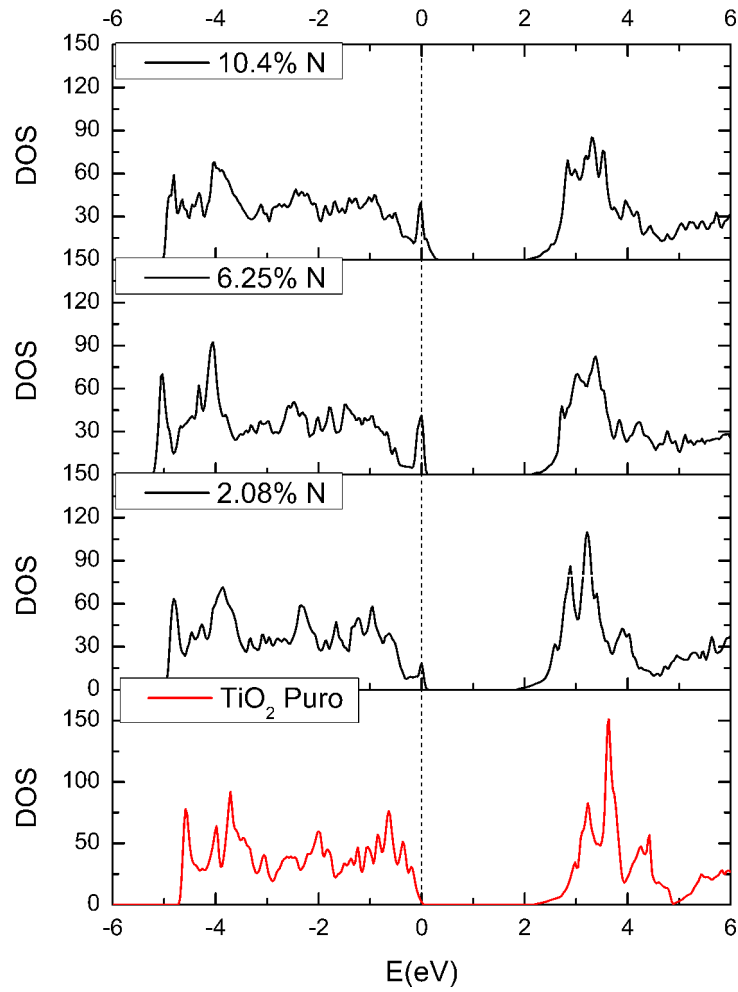


Figura 3.8: Densidad de estados calculados mediante DFT del TiO₂ dopado con diferentes concentraciones de N

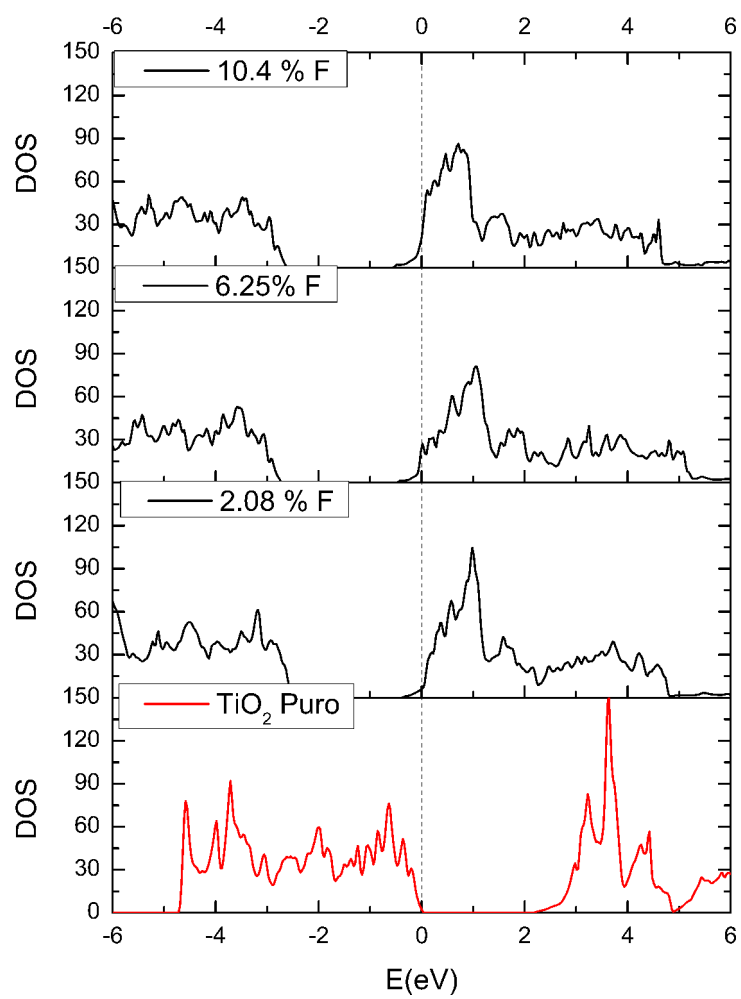


Figura 3.9: Densidad de estados calculados mediante DFT del TiO_2 dopado con diferentes concentraciones de F

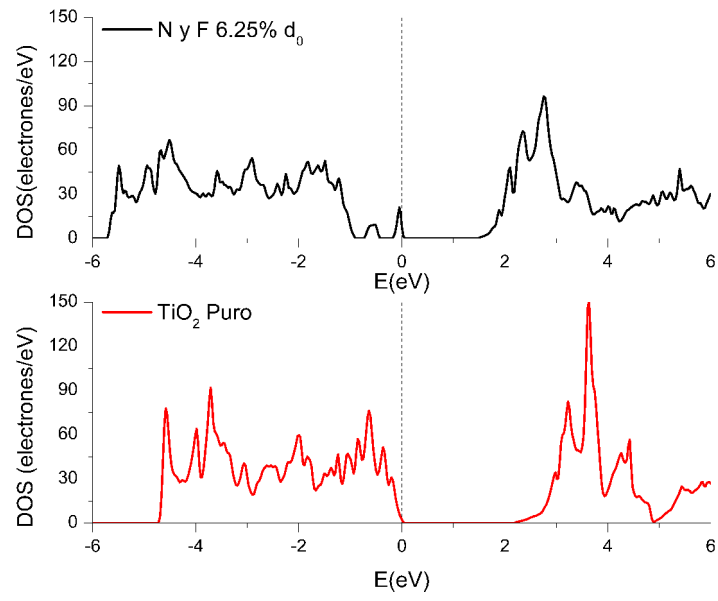


Figura 3.10: Densidad de estados calculada para TiO₂ dopado con N y F

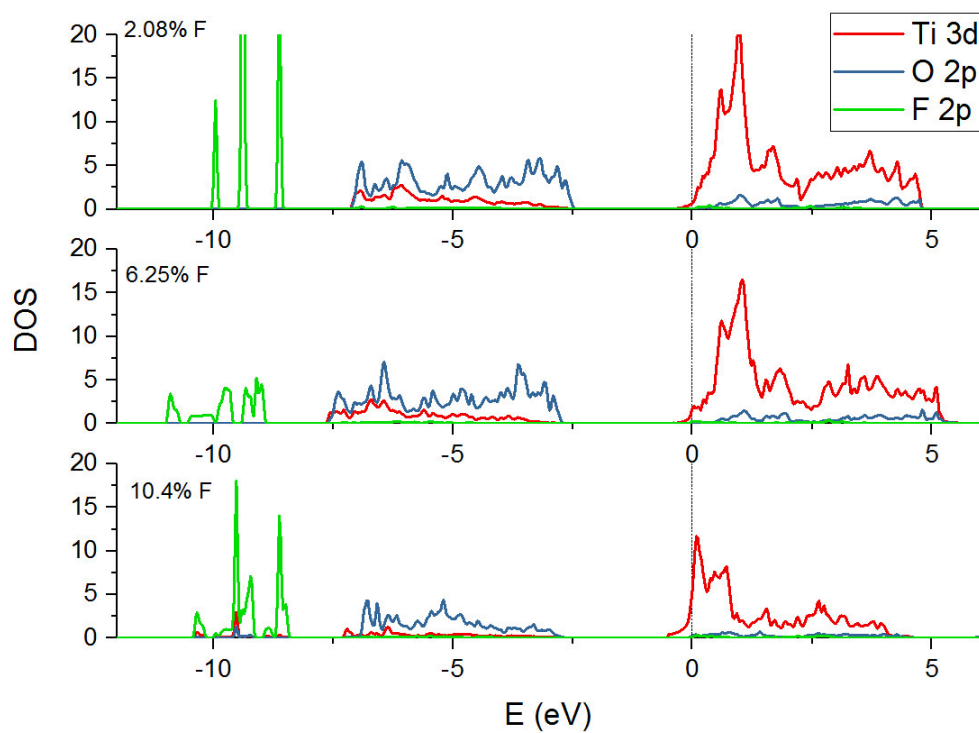


Figura 3.11: Densidad de estados parcial calculada mediante DFT del TiO_2 dopado con diferentes concentraciones de N

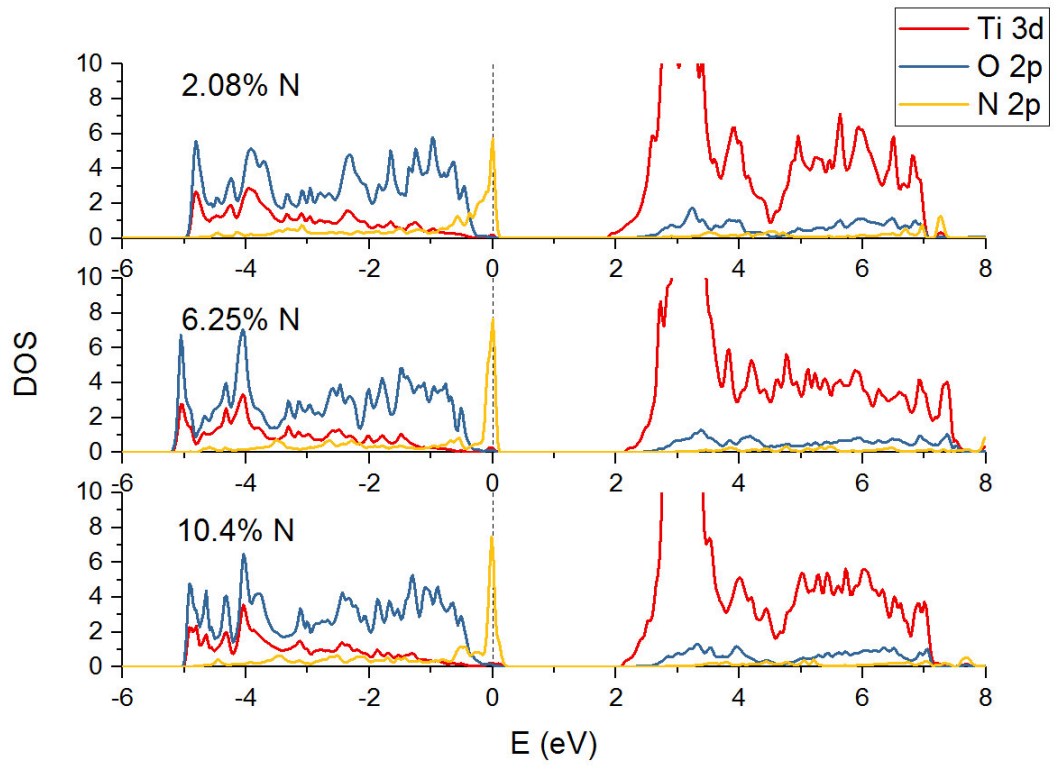


Figura 3.12: Densidad de estados parcial calculada mediante DFT del TiO_2 dopado con diferentes concentraciones de N

Los espectros de absorción para los sistemas estudiados son los siguientes:

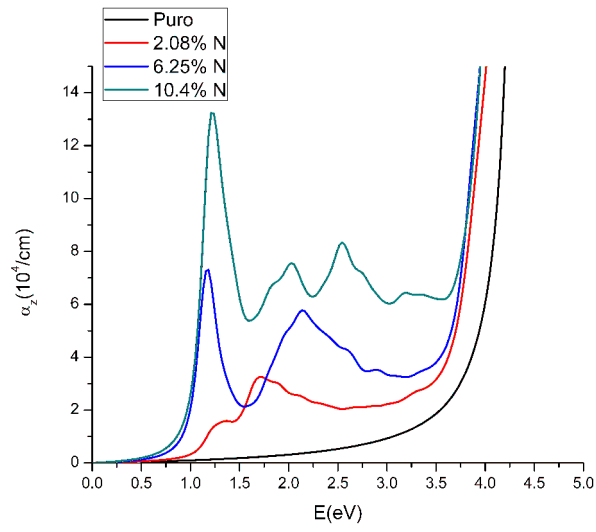


Figura 3.13: Coeficiente de absorción para TiO_2 diferentes concentraciones de N

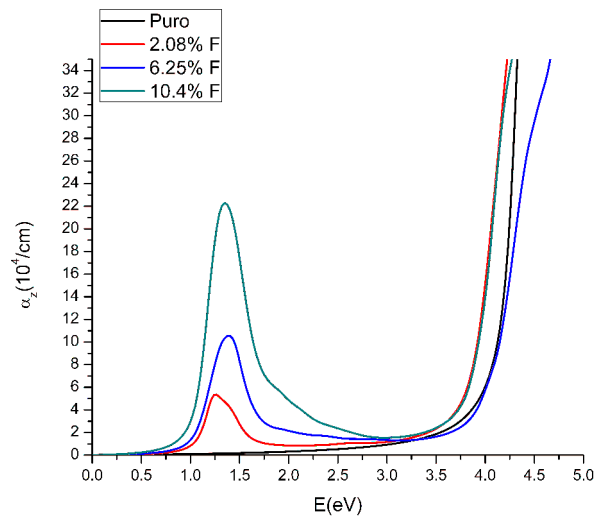


Figura 3.14: Coeficiente de absorción para TiO_2 diferentes concentraciones de F

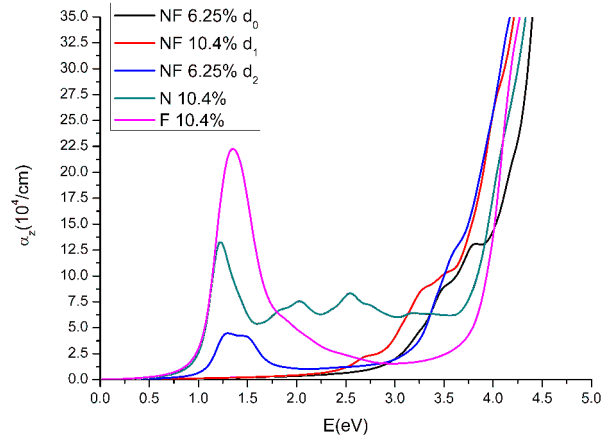


Figura 3.15: Coeficiente de absorción para TiO_2 dopado con N, dopado con F, y codopado con NF separados en 7.2051, 10.2156 y 4.7292 bohr

Para obtener mayor información sobre como afecta la separación de los átomos de impureza (N,F) a las propiedades ópticas se calcularon las densidades de estados parciales para los sistemas codopados. Se obtuvieron los siguientes resultados:

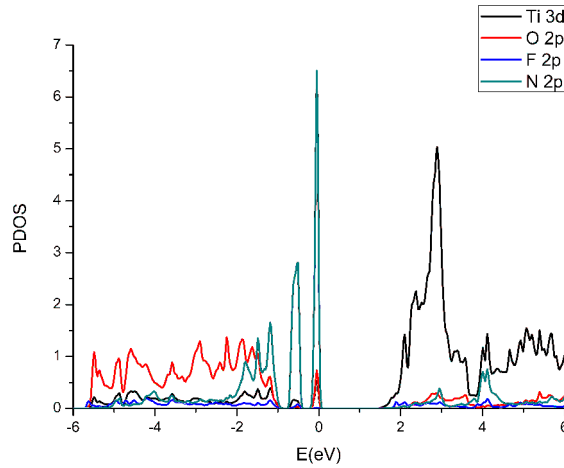


Figura 3.16: Densidad de estados parcial para el sistema codopado NF con una separación $d_0=7.2051$ bohr entre N y F y una concentración 6.25 %

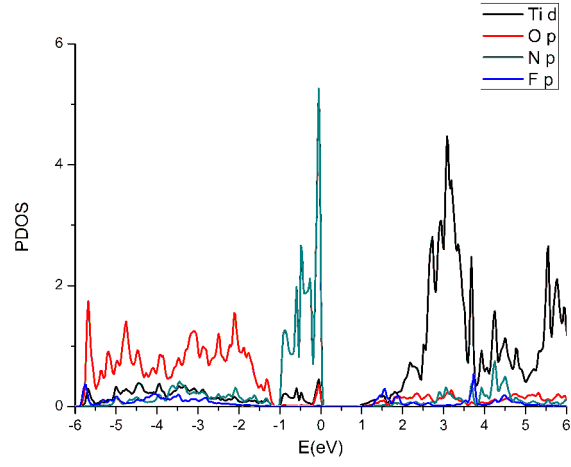


Figura 3.17: Densidad de estados parcial para el sistema codopado NF con una separación $d_1=10.2156$ bohr entre N y F y una concentración 10.4 %

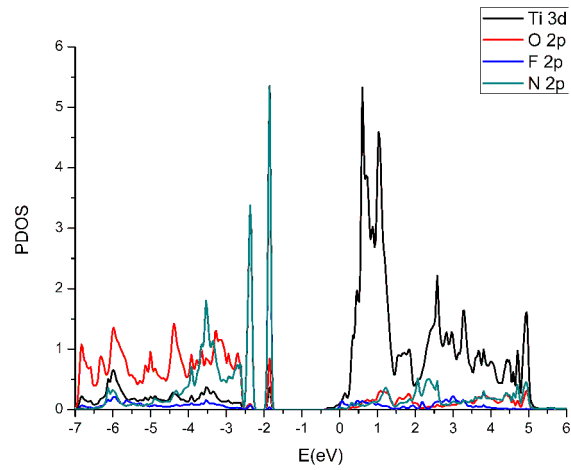


Figura 3.18: Densidad de estados parcial para el sistema codopado NF con una separación $d_2=4.7292$ bohr entre N y F y una concentración 6.25 %

3.2. Discución de resultados

Para modelar a TiO_2 dopado se aumentó el tamaño de la celda en $2 \times 2 \times 1$, obteniendo una supercelda de 48 átomos; 16 átomos de Ti y 32 átomos de O. El dopado se realizó reemplazando, uno, tres, y cinco átomos de oxígeno por nitrógeno o flúor, que corresponden a concentraciones de 2.08 %, 6.25 %, y 10.4 %. Para los sistemas codopados se reemplazaron 3 átomos de oxígeno por dos átomos de F y uno de N correspondientes a una concentración de 6.25 %, y 5 átomos de oxígeno por 4 átomos de F y uno de N correspondientes a una concentración de 10.4 %. Se ha adoptado el dopado sustitucional por que la energía de formación es menor que para el dopado intersticial [51].

Los parámetros de red obtenidos, luego de la optimización de estructura están en acuerdo con cálculos previos [50, 51], por tanto los resultados de la simulación son confiables.

Para entender la estructura electrónica, y en específico, para hallar el *band gap*, la densidad de estados (DOS) fue calculada para los sistemas puro, y dopados.

Los resultados se muestran en las Figuras 3.8, 3.9, y 3.10 donde se ven la densidad de estados totales de TiO_2 dopado con N, con F, y el codopado con N y F, en el cual la separación entre N y F es de 7.2051 bohr (d_0), para éste último. Las densidades de estados parciales también se estudiaron (ver las Figuras 3.11, 3.12).

En el cuadro 3.2 se pueden observar los *band gaps* obtenidos. Cabe destacar que también se hicieron cálculos para los sistemas codopados NF con separación entre N y F de $d_1=10.2156$ bohr y $d_2=4.7292$ bohr, para poder entender el por qué la absorción óptica es menor en el caso de codopado.

De las densidades de estado totales para los sistemas monodopados apreciables en las Figuras 3.8 y 3.9, donde el nivel de Fermi está representado por la línea vertical

a 0 eV, se confirma que el dopado con F resulta ser del tipo-n pues el nivel de Fermi pasa de la parte superior de la banda de valencia a la parte inferior de la banda de conducción y que el dopado con N es de tipo-p, pues el nivel de Fermi está cerca de la banda de valencia.

Se puede advertir en la Figura 3.8 y en el cuadro 3.2 que el *gap* de los sistemas dopados con N, es notablemente reducido para una concentración de 10.4 %. Esto significa una disminución de 17 % comparado con el sistema puro. Wu *et al* [52] ya habían referido que el dopado con N en grandes concentraciones ($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, $x=0.3125$) produce cambios significativos del VBM y CBM en TiO_2 , que implican un *redshift* en el borde del rango de absorción óptica. Nuestros resultados concuerdan con lo afirmado con Wu *et al*.

En la Figura 3.10 se presenta el sistema codopado, en el cual N y F están separados a una distancia de 7.2051 bohr. El *gap* es mayor comparado con los sistemas monodopados a la misma concentración. Esto último no está en concordancia con los estudios previos [53, 54, 55].

La contribución de los estados de impureza a la BV y la BC es muy baja, para el dopado con F, como se puede ver en la Figura 3.11, comparada con los estados O 2p y Ti 3d. En todas los sistemas de monodopaje estudiados, F solo introduce estados apreciables, con picos muy altos a una concentración de 2.08 %, y localizados siempre por debajo de la BV en los tres sistemas monodopados. Para una concentración de 10.4 % los estados de impureza de F forman una banda que hibridiza ligeramente con O 2p y Ti 3d, la separación de los estados F 2p con la parte inferior de la BV se hace menor conforme aumenta la concentración de F. Se observa además un ensanchamiento de la BV para la concentración de 6.25 % comparada con el sistema a 2.08 % y TiO_2 puro.

De la Figura 3.12 se puede notar que las impurezas de N introducen estados 2p en la parte superior de la banda de valencia (VBM). Hay hibridización de N 2p con

Ti 3d y O 2p en la BV y la BC en un amplio rango de energías. En los tres casos de monodopado se advierte un pico cerca de la energía de Fermi, correspondiente a estados de impureza N 2p. Para una concentración de 10.4 % esto induce una reducción apreciable del gap (cuadro 3.2). Nuestros resultados están en concordancia con los estudios previos para N [13, 52, 56, 59].

Debido a que el *band gap* de TiO₂ puro está 1.09 eV por debajo del *band gap* experimental (3.2 eV) para TiO₂ *anatase*, se agregó una corrección *scissor* de 1.09 eV [51].

El coeficiente de absorción de los modelos puros y dopados a diferentes concentraciones de N y F se muestran en las Figuras 3.13 y 3.14.

En la Figura 3.13 se muestra el coeficiente de absorción de TiO₂ puro y para diferentes concentraciones de dopaje con N. TiO₂ dopado con N muestra absorción muy alta en la región UV (>3.30 eV) que corresponde a excitaciones desde estados O 2p en la banda de valencia a estados Ti 3d en la banda de conducción. El mismo patrón en la región UV es observado para TiO₂ dopado con F en la Figura 3.14. El incremento de la intensidad de absorción en la región visible con el aumento en la concentración de dopado con N o F se puede observar en la Figura 3.13 y 3.14, estos resultados coinciden con los resultados experimentales y cálculos teóricos previos [52, 57, 58, 59]. Para los sistemas monodopados; todas las concentraciones de dopaje con N y F estudiadas muestran absorción, en la región UV como en la visible.

En la Figura 3.15 se aprecia la absorción óptica para las concentraciones más altas estudiadas de N y F, así como para el codopado NF con una separación entre N y F de $d_0=7.2051$ bohr. Se puede observar que la absorción es muy baja para este último caso, aunque hay un incremento de la absorción a partir 2.0 eV. El dopado con N con una concentración de 10.4 % presenta la absorción más alta en el espectro visible.

Meili Guo y Jiulin Du [61] estudiaron el codopado con C y N en TiO₂ *anatase* y

señalan que el enlace covalente entre los átomos de C y O, que dificulta la transferencia de carga, se hace más intenso conforme se reduce la distancia entre C y N, y recomiendan que la distancia entre los átomos C y N debe ser lo más alta posible. Debido a esto, se analizó como afecta la distancia entre los átomos de N y F a la absorción, y se hizo el cálculo para el sistema codopado NF con dos separaciones adicionales.

En la Figura 3.15, d_1 corresponde a una separación entre los átomos de N y F de 10.2156 bohr y d_2 a 4.7292 bohr, y concentraciones de 10.4 % (donde hay 4 átomos de F y 1 de N) y 6.25 % (donde hay 2 átomos de F y 1 de N) respectivamente. Se aprecia que la absorción en la zona visible del espectro es notable para $d_1=10.2156$ bohr, que es la mayor separación de los sistemas estudiados para codopado, aunque baja comparada con los sistemas monodopados. Además la absorción se incrementa para energías más altas en la parte visible a partir de 2.0 eV, el codopado a 6.25 % tiene este mismo comportamiento. Así, se puede deducir que la mayor concentración de F (sistema d_1) y mayor separación de los átomos, está asociada a una mejor absorción en la zona visible para el sistema codopado NF. La absorción menos intensa del sistema codopado comparada con el monodopado no era esperada en este estudio, pues contradice los resultados previos de codopado hallados en la literatura [53, 54, 55, 62]. Cabe resaltar que a partir de 3.14 eV el codopado a 10.4 % presenta mayor absorción que el monodopado con N a 10.4 % en la región violeta del espectro visible, y menor que el sistema codopado a 6.25 % en la región energética comprendida entre 1.65 eV y 2.5 eV, aun así la absorción de los sistemas monodopados predomina en esta región.

Taizhong Huang *et al* [63], analizaron las propiedades fotovoltaicas de TiO_2 anatasa dopado con N y F usando difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión (TEM), TEM de alta resolución, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y espectroscopia Raman. Reportan que la actividad fotovoltaica de TiO_2 mejora notablemente con los sistemas monodopados y codopados, asociados a disminución del

gap, lo cual coincide con los resultados del presente trabajo. Sin embargo, señalan que el sistema codopado exhibe mejores propiedades fotovoltaicas que TiO_2 anatasa monodopado entre 300 nm y 400 nm.

Si bien es cierto, en este trabajo la absorción del sistema codopado es menor en promedio, la concentración más alta de los sistemas codopados (10.4 %) supera a todas las demás entre 3.1 eV y 3.52 eV (alrededor de 400 nm), por lo tanto los resultados de esta investigación coinciden con los experimentales [64].

Cabe resaltar, que la mayor parte de la absorción en el espectro visible, en esta investigación, en todos sistemas, se da por debajo del valor del *gap*, lo cual indica que, muy probablemente, este rango de absorción esté asociado a acoplamiento vibrónico y absorción entre niveles de excitones [60] (los picos en el intervalo de 1.0 a 1.5 eV).

Guo y Jiulin Du [61] argumentan que la gran disminución del *gap* para el sistema codopado se debe al efecto sinérgico; ya que el dopado C genera un mayor reducción del *gap* que N, y el dopado con N genera una absorción más intensa, el codopado con estos elementos presenta ambos beneficios. En nuestro estudio N presenta la mayor absorción óptica en la zona visible del espectro y también la mayor disminución del *gap*. No hubo mejora en la absorción para el caso codopado NF, tampoco se observa una mayor reducción del *gap* para este sistema comparado con el monodopado. Para comprender mejor lo que está sucediendo se calculó la densidad de estados parcial para los sistemas d_0 , d_1 y d_2 .

En la Figura 3.16 se observa el sistema codopado a 6.25 % con una separación entre F y N de 7.2051 bohr, donde hay un átomo de Ti entre los átomos N y F. Aquí, los estados de impureza se ubican encima del VBM y están compuestos principalmente de estados N 2p, con una baja concentración de estados O 2p y Ti 3d.

En la Figura 3.17 se observa el sistema codopado a 10.4 % con una separación entre F y N de 10.2156 bohr, donde no hay átomos de Ti u O entre los átomos de N y F. Aquí, los estados de impureza también se ubican encima del VBM y están

compuestos principalmente de estados N 2p, O 2p y Ti 3d contribuyen muy poco pero abarcan un rango más amplio de energías que en el sistema previo, al igual que N 2p. La banda de conducción se desplaza hacia regiones menos energéticas.

De la Figura 3.18 se observa el sistema codopado a 6.25 % con una separación entre F y N de 4.7292 bohr, donde no hay átomos de Ti u O entre los átomos de N y F, los estados de impureza se ubican encima del VBM y están compuestos principalmente de estados N 2p. Los estados O 2p y Ti 3d contribuyen muy poco en esta zona.

A partir de las Figuras 3.16, 3.17, 3.18 se observa que la hibridización entre los estados N 2p y O 2p se da en un amplio rango de energías, en todos los sistemas, pero para el sistema d_1 , la densidad de estados para N 2p es la menor de todas. Por lo tanto, el enlace covalente entre N y O es el más bajo para el sistema d_1 . Esto, de acuerdo a Guo y Jiulin Du [61] facilita la transferencia de carga, lo cual está asociado a una mejora en la absorción de radiación electromagnética.

Las transiciones a los niveles energéticos de impureza facilitan la excitación de los electrones al CBM por radiación electromagnética, en los tres sistemas.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

Se realizaron cálculos GGA-PBE, con base en la Teoría del Funcional de la Densidad implementada en el código WIEN2k para el sistema TiO_2 anatasa dopado con F y N y los resultados se compararon con la literatura especializada actual.

El análisis de la posición de la energía de Fermi confirma la naturaleza de dopaje tipo-n de F y tipo-p de N. El codopaje con N y F ha reducido el *band gap* en 10.1 %, para una concentración de 10.4 % y una separación de 10.2156 bohr entre N y F, mientras que el monodopado con F y N en una concentración de 10.4 % lo ha reducido en 5.96 % y 17 % respectivamente. TiO_2 al ser dopado con N a 10.4 % muestra la absorción más considerable en la región visible, esto está asociado a la disminución del *gap* causada por la aparición de estados N 2p en el máximo de la banda de valencia, sin embargo, el codopado a una concentración de 10.4 % de este estudio manifiesta una absorción más intensa en la región visible del espectro que el monodopado con N a la misma concentración desde 3.1 eV, lo cual se debe a que los estados N 2p hibridizan con los estados N 2p y F 2p en una banda con un ancho de 1.0 eV por encima de la banda de valencia y al efecto sinérgico, continuamente reportado para sistemas codopados. La manifestación de un coeficiente de absorción más alto para los sistemas monodopados por debajo de 3.1 eV, se ha asociado al acoplamiento vibronico y transiciones entre niveles energéticos de excitones. Los picos de absorción se mueven hacia regiones más energéticas conforme la concentración de dopado aumenta, lo cual implica que hay límite en el beneficio del dopado con N y/o F.

El aumento de la separación entre las impurezas de N y F en el sistema codopado, se ha asociado a la disminución de la intensidad del enlace covalente. Además, el aumento de la concentración de F, facilita la absorción en el espectro visible, en estos sistemas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jenny Nelson. (2003). The physics of solar cells. UK: Imperial College Press.
- [2] Peter Würfel. (2005). Physics of solar cells, from principles to new concepts. USA: Wiley-vch.
- [3] A. De Vos and H. Pauwels. (1981). On the Thermodynamic Limit of Photovoltaic Energy Conversion. Appl. Phys, 25, 119-125.
- [4] Rühle, Sven. (2016). Tabulated Values of the Shockley-Queisser Limit for Single Junction Solar Cells. Solar Energy, 130, 139-147.
- [5] Shaheen, Sean. (2001). 2.5 % efficient organic plastic solar cells. Applied Physics Letters, 78, 6.
- [6] Janusz Nowotny. (2012). Oxide semiconductors for solar energy. USA: CRC Press.
- [7] Xiaobo Chen and Samuel S. Mao. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. Chemical Reviews, 107, 2891-2959.
- [8] Ulrike Diebold. (2003). The surface science of titanium dioxide. Surface Science Reports, 48, 53-229.
- [9] Akira Fujishima, Xintong Zhang, and Donald A. Tryk. (2008) TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. Surface Science Reports, 63, 515-582.
- [10] Xuechao Li, Jianhao Shi, Hao Chen, Rundong Wan, Chongyan Leng, and Ying Lei. (2016). Electronic and optical properties study on Fe B co-doped anatase TiO₂. Chemical Physics, 477, 52-60.
- [11] J. Song, S.P. Li, Y.L. Zhao, J. Yuan, Y. Zhu, Y. Fang, L. Zhu, X.Q. Gu, and Y.H. Qiang. (2017). Performance enhancement of perovskite solar cells by doping

- TiO₂ blocking layer with group V B elements. *Journal of Alloys and Compounds*, 694, 1232-1238.
- [12] Jun-Yong Park, Chan-Soo Kim, Kikuo Okuyama, Hye-Moon Lee, Hee-Dong Jang, Sung-Eun Lee, Tae-Oh Kim. (2016). Copper and nitrogen doping on TiO₂ photoelectrodes and their functions in dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 306, 764 - 771.
 - [13] Sajid Ali Ansari, Mohammad Mansoob Khan, Mohd Omaish Ansari, and Moo Hwan Cho. (2016). Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis. *New J. Chem.*, 40, 3000-3009.
 - [14] Ulrike Diebold. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48, 53-229.
 - [15] Liu, L., Zhao, H., Andino, J.M., Li, Y. (2012). Photovoltaics CO₂ reduction with H₂O on TiO₂ nanocrystals: Comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry. *ACS Catal*, 2, 817-1828.
 - [16] Batzill, M. (2011). Fundamentals aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. *Energy Environm. Sci.* 4, 3275-3286.
 - [17] Xu, M. *et al.* (2011). Photocatalytic activity of bulk TiO₂ anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy. *Phys. Rev Lett.* 106, 138302.
 - [18] Giocondi, J. L., Salvador, P. A., Rohrer, G. S. (2007). The origin of photochemical anisotropy in SrTiO₃. *Top. Catal.* 44, 529-533.
 - [19] Tang, H., Prasad, K., Sanjines, R., Schmid, P.E., Levy F. (1994). Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *J. Appl. Phys.* 75, 2042.
 - [20] Tim Luttrell, S. Halpegamage. *et al.* (2014). Why is anatase a better photocatalyst than rutile?-Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports*, 4, 4043-4051.

- [21] Steven H. Simon. (2013). The Oxford Solid State Basics. UK: Oxford University Press.
- [22] M. Mendoza. (2015). Cálculo de la energía total del sistema Fe-V en la estructura BCC por método ab-initio. 9 de Abril de 2019, de Universidad Nacional del Callao. Sitio Web: <http://repositorio.unac.edu.pe/handle/UNAC/141>.
- [23] Hohenberg, P. y Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136, B864.
- [24] Kohn, W. y Sham, L.J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlations effects. *Physical Review*, 140, A1133.
- [25] J.P. Perdew and Y. Wang. (1992). Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B*, 45, 13244.
- [26] J.P. Perdew, S. Kurth, J. Zupan, and P. Blaha. (1999). Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation. *Phys. Rev. Lett.*, 82, 2544.
- [27] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865.
- [28] S. Cottenier.(2002), Density Functional Theory and the family of LAPW-methods: a step-by-step introduction. K.I.Leuven, Belgium: Instituutvoor Kern en Stralingsfysica.
- [29] Jorge Kohanoff. (2004). Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods. UK: Cambridge University Press.
- [30] Bloch, F. (1928). Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*. 52, 555.
- [31] Marini, A., Onida, G., y Del Sole, R. (2001). Plane-wave DFT-LDA calculation of the electronic structure and absorption spectrum of copper. *Physical Review B*.- 64, 195125.

- [32] Rostgaard, C., Jacobsen, K. W., y Thygesen, K. S. (2010). Fully self-consistent GW calculations for molecules. *Physical Review B*. 81, 085103.
- [33] Perdew, J.P, Parr, R. G., Levy, M., y Balduz, J. L. (1982). Density Functional Theory for fractional particle number. Derivative discontinuities of the energy. *Physical Review Letters*. 49, 1691.
- [34] Hedin, L. (1965). New method for calculating the one particle Green ´s function with application to the electron-gas problem. *Physical Review*. 139, A796.
- [35] David S. Sholl. (2009). *Density Functional Theory, a practical introduction*. USA: Wiley.
- [36] Pina Romaniello. (2006). *Time dependent current density functional theory for metals*. Netherlands: University of Groningen.
- [37] David J. Griffiths. (2013). *Introduction to Electrodynamics*. USA: Pearson.
- [38] Feliciano Giustino. (2014). *Materials Modelling using Density Functional Theory Properties and Predictions*. UK: Oxford University Press.
- [39] Noffsinger J., Kioipakis E., Van de Walle C. G., Louie S. G., and Cohen M. L. (2012). Phonon-assisted optical absorption in silicon from first principles. *Physical Review Letters*. 108, 167402.
- [40] Claudia Ambrosch-Draxl, Jorge O. Sofo. (2006). Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. *Computer Physics Communications*, 175, 1-14.
- [41] Neil W. Ashcroft y N. David Mermin. (1976). *Solid State Physics*. USA: Saunders College Publishing Fort Worth.
- [42] L. Heidin. (1965). New Method for Calculating the One-Particle Green’s Function with Application to the Electron-Gas Problem. *Phys. Rev.* 139, A796.

- [43] Dimitris Zaharioudakis. (2004). Tetrahedron methods for Brillouin zone integration. *Computer Physics Communications*. 157, 17-31.
- [44] D. Singh. (1994). *Panewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*. UK: Kluwer Academic Publishers.
- [45] Foldy L. L, Wouthuysen S. A. (1950). On the Dirac Theory of Spin 1/2 Particles and its Non-Relativistic Limit. *Physical Review*, 78, 29-36.
- [46] Abderrahman Abbassi. (2016). *Opto-electronic Properties of the co-doped ZnO, Perovskites BiMO₃ and New Cubic Double Perovskite BaSrMgWO₆ Oxides: Theory and Experiment*. Marruecos: Universite Mohammed V.
- [47] Georg K. H. Madsen Dieter Kvasnicka Joa-chim Luitz Peter Blaha, Karlheinz Schwarz. (2001). An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. 9 de Abril de 2019, de Institute of Materials Chemistry TU Vienna. Sitio web: <http://www.wien2k.at/>
- [48] WanichayaMekprasart *et al.* (2013). Effect of Nitrogen Doping on Optical and Photocatalytic Properties of TiO₂ Thin Film Prepared by Spin Coating Process. *Energy Procedia*, 34, 746-750.
- [49] Gong Sai, Liu Bang-Gui. (2012). Electronic structures and optical properties of TiO₂: Improved density functional theory investigation. *Chin. Phys. B*, 21, 1-7.
- [50] Lan Mi, Yu Zhang, Pei-Nan Wang. (2008). First-principles study of the hydrogen doping influence on the geometric and electronic structures of N-doped TiO₂. *Chemical Physics Letters*, 458, 341-345.
- [51] Matiullah Khan, Junna Xu, Ning Chen, Wenbin Cao. (2012). Electronic and optical properties of pure and Mo doped anatase TiO₂ using GGA and GGA+U calculations. *Physica B: Condensed Matter*, 407, 3610-3616.

- [52] Hsuan-Chung Wu, Syuan-Wei Lin, Jhao-Sian Wu. (2012). Effects of nitrogen concentration on N-doped anatase TiO₂: Density functional theory and Hubbard U analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 522, 46-50.
- [53] S.W. Zhou, P. Peng, J. Liu, Y.H. Tang, B. Meng, Y.X. Pen. (2016). Investigation on the electronic structures and optical performances of (Si,S) codoped anatase TiO₂ by first-principles calculation. *Physics Letters A*, 380, 1462-1468.
- [54] Matiullah Khan, Junna Xu, Ning Chen, Wenbin Cao. (2012). First principle calculations of the electronic and optical properties of pure and (Mo,N) co-doped anatase TiO₂. *Journal of Alloys and Compounds*, 513, 539-545.
- [55] H.X. Zhu, J.M. Liu. (2014). Electronic and optical properties of C and Nb co-doped anatase TiO₂. *Computational Materials Science*, 85, 164-171.
- [56] Jun-Yong Park, Chan-Soo Kim, Kikuo Okuyama, Hye-Moon Lee, Hee-Dong Jang, Sung-Eun Lee, Tae-Oh Kim. (2016). Copper and nitrogen doping on TiO₂ photoelectrodes and their functions in dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 306, 764-771.
- [57] Julio César González-Torres, Enrique Poulain, Víctor Domínguez-Soria, Raúl García-Cruz, and Oscar Olvera-Neria. (2018). C-, N-, S-, and F-Doped Anatase TiO₂ (101) with Oxygen Vacancies: Photocatalysts Active in the Visible Region. *International Journal of Photoenergy*. 9 de Abril de 2019, de International Journal of Photoenergy. Sitio Web: <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2018/7506151/>.
- [58] Sakthivel Shanmugasundaram, Janczarek Marcin, Kisch Horst.. (2004). Visible Light Activity and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 19384-19387.
- [59] Yu Fang, Daojian Cheng, Wei Wu. (2014). Understanding electronic and optical properties of (N,Sn) codoped anatase TiO₂. *Computational Materials Science*, 85, 264-268.

- [60] Mark Fox. (2001). Optical properties of solids. USA: Oxford University Press.
- [61] Guo MeiLi, Du Jiulin. (2013). Electronic and optical properties of C-N-codoped TiO₂: A first-principles GGA+U investigation. International Journal of Modern Physics B, 27, 1-11.
- [62] Xin Li, Quan Xie, ZeanTian. (2018). A DFT study of electronic structures and optical properties of nickel, nitrogen doped rutile TiO₂. Chemical Physics Letters, 710, 143-146.
- [63] Taizhong Huang, Shun Mao, Jiemei Yu, Zhenhai Wen, Ganhua Luc and Junhong Chen. (2013). Effects of N and F doping on structure and photocatalytic properties of anatase TiO₂ nanoparticles. RSC Advances, 37, 16657-16664.
- [64] Xiaoxing Zhang, Jun Zhang, Hao Cui. (2018). Adsorption mechanism of SF₆ decomposition components onto N, F-co-doped TiO₂: A DFT study. Journal of Fluorine Chemistry, 213, 18-23.

Apéndices

CAPÍTULO A

Diagramas esquemáticos

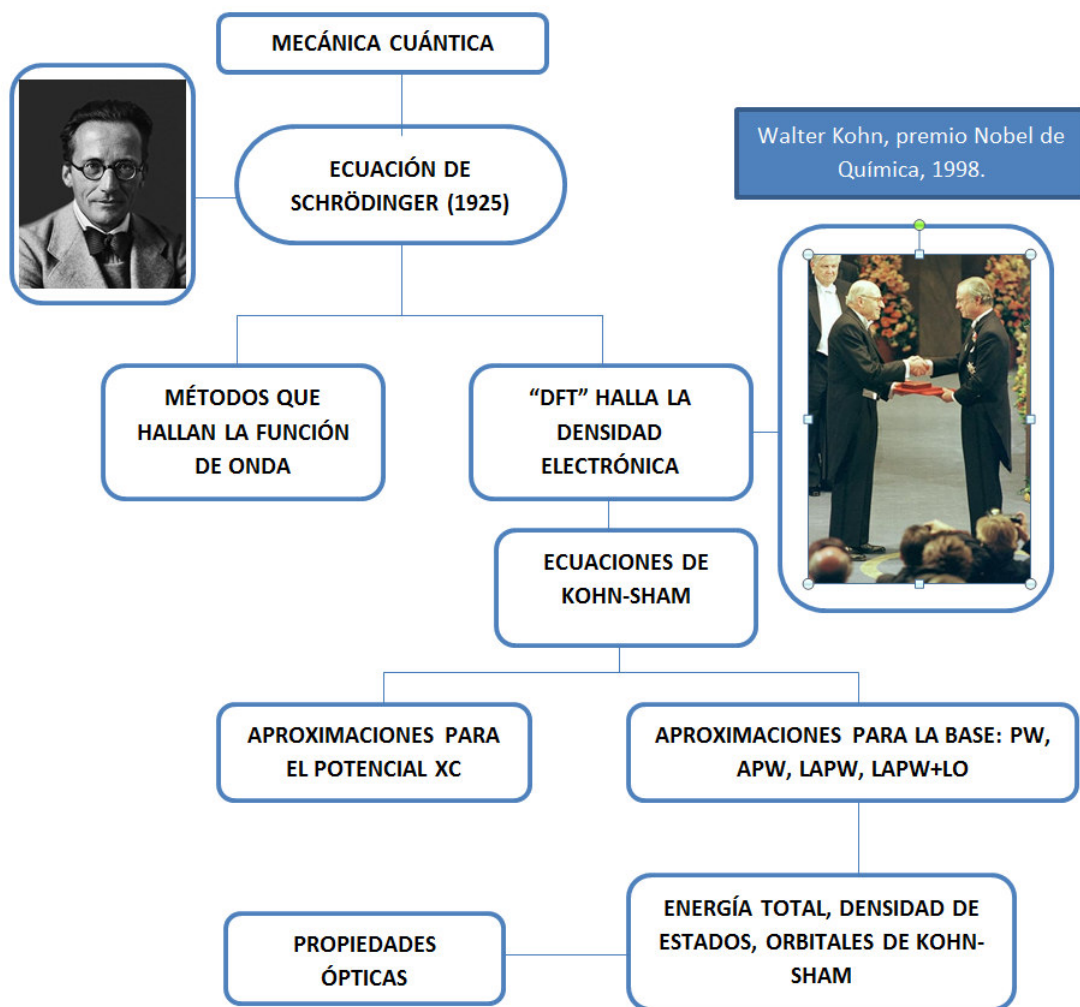


Figura A.1: Diagrama esquemático de la investigación

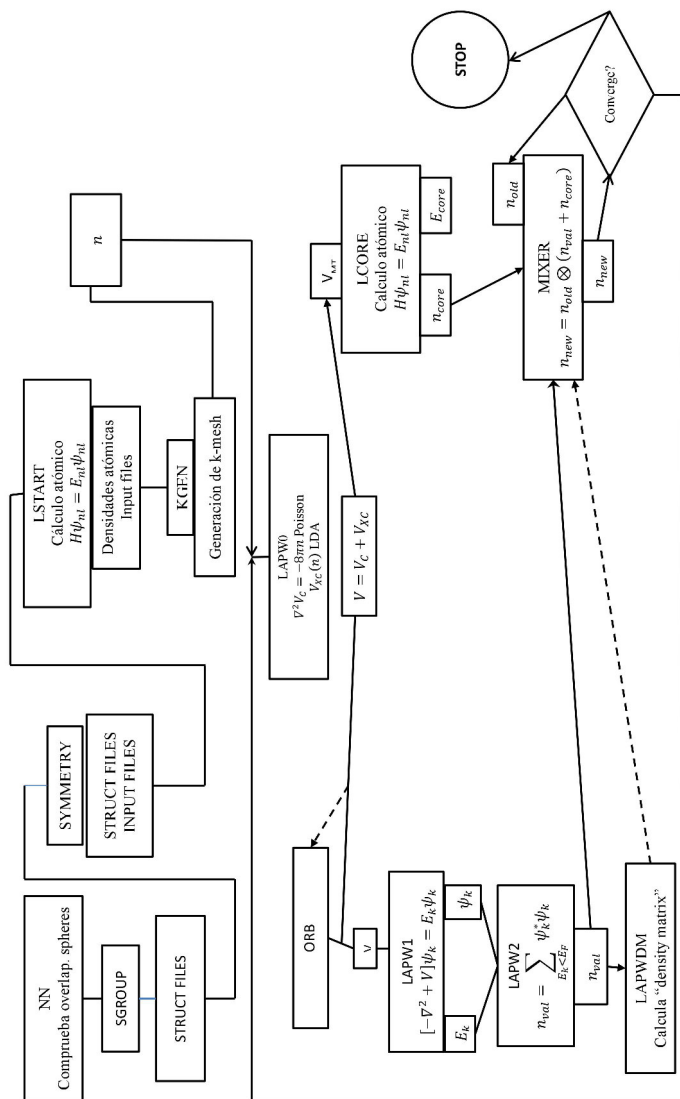


Figura A.2: Diagrama esquemático del ciclo autoconsistente en WIEN2k

CAPÍTULO B

Respuesta óptica en el marco del método LAPW

Los elementos matriciales de *momentum* son una adición de contribuciones de las esferas atómicas (MT_α) así como de la zona intersticial (I), esto a causa de la doble contribución de las funciones base LAPW.

$$\langle n'\mathbf{k} | \mathbf{p} | n\mathbf{k} \rangle = \sum_{\alpha} \langle n'\mathbf{k} | \mathbf{p} | n\mathbf{k} \rangle_{MT_\alpha} + \langle n'\mathbf{k} | \mathbf{p} | n\mathbf{k} \rangle_I \quad (\text{B1})$$

Cuando las funciones en B1 se expanden en la base LAPW, se obtienen las siguientes contribuciones atómicas:

$$|n\mathbf{k}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} C_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \quad (\text{B2})$$

$$\langle n'\mathbf{k} | \nabla_x | n\mathbf{k} \rangle_{MT_\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G}', \mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}') \left(\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}', \mathbf{k}+\mathbf{G}}^{\alpha, x+iy} + \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}', \mathbf{k}+\mathbf{G}}^{\alpha, x-iy} \right) C_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (\text{B3})$$

$$\langle n'\mathbf{k} | \nabla_y | n\mathbf{k} \rangle_{MT_\alpha} = \frac{1}{2i} \sum_{\mathbf{G}', \mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}') \left(\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}', \mathbf{k}+\mathbf{G}}^{\alpha, x+iy} - \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}', \mathbf{k}+\mathbf{G}}^{\alpha, x-iy} \right) C_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (\text{B4})$$

$$\langle n'\mathbf{k} | \nabla_z | n\mathbf{k} \rangle_{MT_\alpha} = \sum_{\mathbf{G}', \mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}') \left(\Phi_{\vec{k}+\vec{G}', \vec{k}+\vec{G}}^{\alpha, z} \right) C_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (\text{B5})$$

Donde:

$$\begin{aligned}
\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}',\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{\alpha,x+iy} = & \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}-1} \sum_{m=-l}^l \{F_{lm}^{(1)} [A_{l+1,m+1}^{*\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}') A_{l,m}^{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \\
& \times \left(\int_0^{R_{\alpha}} u_{l+1}(r) u_l'(r) r^2 dr - l \int_0^{R_{\alpha}} u_{l+1}(r) u_l(r) r dr \right) + \\
& A_{l+1,m+1}^{*\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}') B_{l,m}^{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \left(\int_0^{R_{\alpha}} u_{l+1}(r) \dot{u}_l'(r) r^2 dr - l \int_0^{R_{\alpha}} u_{l+1}(r) \dot{u}_l(r) r dr \right) + \\
& B_{l+1,m+1}^{*\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}') A_{l,m}^{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \left(\int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_{l+1}(r) u_l'(r) r^2 dr - l \int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_{l+1}(r) u_l(r) r dr \right) + \\
& B_{l+1,m+1}^{*\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}') B_{l,m}^{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \left(\int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_{l+1}(r) \dot{u}_l'(r) r^2 dr - l \int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_{l+1}(r) \dot{u}_l(r) r dr \right) \\
& + F_{l+1,m-1}^{(2)} \\
& [A_{l,m}^{*\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}') A_{l+1,m-1}^{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \left(\int_0^{R_{\alpha}} u_l(r) u_{l+1}'(r) r^2 dr + (l+2) \int_0^{R_{\alpha}} u_l(r) u_{l+1}(r) r dr \right) + \\
& A_{l,m}^{*\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}') B_{l+1,m-1}^{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \left(\int_0^{R_{\alpha}} u_l(r) \dot{u}_{l+1}'(r) r^2 dr + (l+2) \int_0^{R_{\alpha}} u_l(r) \dot{u}_{l+1}(r) r dr \right) + \\
& B_{l,m}^{*\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}') A_{l+1,m-1}^{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \left(\int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_l(r) u_{l+1}'(r) r^2 dr + (l+2) \int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_l(r) u_{l+1}(r) r dr \right) + \\
& B_{l,m}^{*\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}') B_{l+1,m-1}^{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \left(\int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_l(r) \dot{u}_{l+1}'(r) r^2 dr + (l+2) \int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_l(r) \dot{u}_{l+1}(r) r dr \right) \} \\
\end{aligned} \tag{B6}$$

$$\begin{aligned}
\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}',\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{\alpha,x-iy} &= \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}-1} \sum_{m=-l}^l \{F_{lm}^{(3)} [A_{l-1,m+1}^{*\alpha} (k+G') A_{l,m}^{\alpha} (k+G) \\
&\times \left(\int_0^{R_{\alpha}} u_{l+1}(r) u_l'(r) r^2 dr - l \int_0^{R_{\alpha}} u_{l+1}(r) u_l(r) r dr \right) + \\
&A_{l-1,m+1}^{*\alpha} (k+G') B_{l,m}^{\alpha} (k+G) \left(\int_0^{R_{\alpha}} u_{l+1}(r) \dot{u}_l'(r) r^2 dr - l \int_0^{R_{\alpha}} u_{l+1}(r) \dot{u}_l(r) r dr \right) + \\
&B_{l-1,m+1}^{*\alpha} (k+G') A_{l,m}^{\alpha} (k+G) \left(\int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_{l+1}(r) u_l'(r) r^2 dr - l \int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_{l+1}(r) u_l(r) r dr \right) + \\
&B_{l-1,m+1}^{*\alpha} (k+G') B_{l,m}^{\alpha} (k+G) \left(\int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_{l+1}(r) \dot{u}_l'(r) r^2 dr - l \int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_{l+1}(r) \dot{u}_l(r) r dr \right)] \\
&+ F_{l+1,m-1}^{(4)} \\
&[A_{l,m}^{*\alpha} (k+G') A_{l+1,m-1}^{\alpha} (k+G) \left(\int_0^{R_{\alpha}} u_l(r) u_{l+1}'(r) r^2 dr + (l+2) \int_0^{R_{\alpha}} u_l(r) u_{l+1}(r) r dr \right) + \\
&A_{l,m}^{*\alpha} (k+G') B_{l+1,m+1}^{\alpha} (k+G) \left(\int_0^{R_{\alpha}} u_l(r) \dot{u}_{l+1}'(r) r^2 dr + (l+2) \int_0^{R_{\alpha}} u_l(r) \dot{u}_{l+1}(r) r dr \right) + \\
&B_{l,m}^{*\alpha} (k+G') A_{l+1,m+1}^{\alpha} (k+G) \left(\int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_l(r) u_{l+1}'(r) r^2 dr + (l+2) \int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_l(r) u_{l+1}(r) r dr \right) + \\
&B_{l,m}^{*\alpha} (k+G') B_{l+1,m+1}^{\alpha} (k+G) \left(\int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_l(r) \dot{u}_{l+1}'(r) r^2 dr + (l+2) \int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_l(r) \dot{u}_{l+1}(r) r dr \right)] \} \\
\end{aligned} \tag{B7}$$

$$\begin{aligned}
\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}',\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{\alpha,z} &= \sum_{l=0}^{l_{\text{máx}}-1} \sum_{m=-l}^l \{F_{lm}^{(5)} [A_{l+1,m+1}^{*\alpha}(k+G') A_{l,m}^{\alpha}(k+G) \\
&\times \left(\int_0^{R_{\alpha}} u_{l+1}(r) u_l'(r) r^2 dr - l \int_0^{R_{\alpha}} u_{l+1}(r) u_l(r) r dr \right) + \\
&A_{l+1,m+1}^{*\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}') B_{l,m}^{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \left(\int_0^{R_{\alpha}} u_{l+1}(r) \dot{u}_l'(r) r^2 dr - l \int_0^{R_{\alpha}} u_{l+1}(r) \dot{u}_l(r) r dr \right) + \\
&B_{l+1,m+1}^{*\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}') A_{l,m}^{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \left(\int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_{l+1}(r) u_l'(r) r^2 dr - l \int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_{l+1}(r) u_l(r) r dr \right) + \\
&B_{l+1,m+1}^{*\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}') B_{l,m}^{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \left(\int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_{l+1}(r) \dot{u}_l'(r) r^2 dr - l \int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_{l+1}(r) \dot{u}_l(r) r dr \right)] \\
&+ F_{l+1,m-1}^{(6)} \\
&[A_{l,m}^{*\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}') A_{l+1,m+1}^{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \left(\int_0^{R_{\alpha}} u_l(r) u_{l+1}'(r) r^2 dr + (l+2) \int_0^{R_{\alpha}} u_l(r) u_{l+1}(r) r dr \right) + \\
&A_{l,m}^{*\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}') B_{l+1,m+1}^{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \left(\int_0^{R_{\alpha}} u_l(r) \dot{u}_{l+1}'(r) r^2 dr + (l+2) \int_0^{R_{\alpha}} u_l(r) \dot{u}_{l+1}(r) r dr \right) + \\
&B_{l,m}^{*\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}') A_{l+1,m+1}^{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \left(\int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_l(r) u_{l+1}'(r) r^2 dr + (l+2) \int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_l(r) u_{l+1}(r) r dr \right) + \\
&B_{l,m}^{*\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}') B_{l+1,m+1}^{\alpha}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \left(\int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_l(r) \dot{u}_{l+1}'(r) r^2 dr + (l+2) \int_0^{R_{\alpha}} \dot{u}_l(r) \dot{u}_{l+1}(r) r dr \right)] \} \\
\end{aligned} \tag{B8}$$

Mientras que para la zona intersticial:

$$\begin{aligned}
\langle n' \mathbf{k} | \nabla | n \mathbf{k} \rangle_I &= \frac{i}{\Omega_C} \sum_{\mathbf{G}} (\mathbf{k} + \mathbf{G}) C_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \left[C_{n'\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}) \left(\Omega_C - \sum_{\alpha} V_{\alpha} \right) - 3 \sum_{\alpha} V_{\alpha} \right. \\
&\times \sum_{\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}} C_{n'\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}') \frac{\sin(|\mathbf{G}' - \mathbf{G}| R_{\alpha}) - (|\mathbf{G}' - \mathbf{G}| R_{\alpha}) \cos(|\mathbf{G}' - \mathbf{G}| R_{\alpha})}{(|\mathbf{G}' - \mathbf{G}| R_{\alpha})^3} e^{i(|\mathbf{G}' - \mathbf{G}| \mathbf{S}_{\alpha})} \left. \right] \\
&\hspace{15em} \text{(B9)}
\end{aligned}$$

V_{α} es el volumen de la esfera atómica α , \mathbf{S}_{α} es la posición del núcleo atómico α , $u'_l(r)$ es la derivada con respecto de r , $\dot{u}_l(r)$ es la derivada con respecto de la energía, Ω_C es el volumen de la celda unitaria en el método LAPW [44].